SÉRIE A, N° 4583,
N° D'ORDRE : 5430

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE HERICY

PREMIÈRE THÈSE

« Purification du cuivre par la méthode de la zone fondue. Evolution de quelques propriétés de ce métal en fonction de sa pureté. »

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Application du microscope à champ ionique à l'étude des structures des métaux et des alliages. »

Soutenues le 31 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON — Président

J. BENARD
A. MICHEL
P. LACOMBE
} Examinateurs

SÉRIE A, N° 4583,
N° D'ORDRE : 5430

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE HERICY

PREMIÈRE THÈSE

« Purification du cuivre par la méthode de la zone fondue. Evolution de quelques propriétés de ce métal en fonction de sa pureté. »

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Application du microscope à champ ionique à l'étude des structures des métaux et des alliages. »

Soutenues le 31 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON — Président

J. BENARD
A. MICHEL
P. LACOMBE
} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen....., M. ZAMANSKY

MM.	G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure
	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minérolo & Cristal.
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique (ENS)
	CARTAN	T Mathématiques (ENS)
	LAFFITTE	T Chimie générale
	FAVARD	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biol. animale (SPCN)
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	DRACH	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)
	R. LUCAS	T Recherches Physiques
	A. THOMAS	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique Enseignement
	SOLEILLET	T Physique (PCB)
	FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides
	PETIT	T Biologie maritime
	QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie Physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)
	GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
	PONCIN	T Mécanique générale
	DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Miscroscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'Atmosph.
	DESTOUCHES	T Théories Physiques
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo & Cristallo.
	J.P. MATHIEU	T Physique Optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie (Orsay)
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
	FELDMANN	T Biologie végét. marine
	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des Probabilité et Phys. mathémat.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique (ENS)
	DUGUE	T Statistiques Mathém.
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.
	MARECHAL	T Optique théor. & Appli.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.
	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
	FRANCON	T Physique (SPCN)
	GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.
	GODEMENT	T Mathématiques (MGP)
	PISOT	T Tech. Math. de la Phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique (MGP)
	RIZET	T Génétique (Orsay)
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	M. IEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)
	PIAUX	T Chimie (MPC)
	BRUN	T Mécanique théorique des fluides
	LEDERER	T Chimie biolog. (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II (ENS)
	BELLAIR	T Géologie (SPCN)
	COTTE	T Physique électricité
	J.E. DUBOIS	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie (ENS)
	A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristallo.
	MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)
	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
	PANNETIER	T Chimie générale
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches Physiques
MM	GUINOCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématique Géné (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
	G. LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie Physique
	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
Mme	ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
	LENDER	T Biol. Animale SPCN- (Orsay)
	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	M. CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie Biologique
	BAUDOIN	Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
	BOURREAU	T Botanique
	D. CURIE	Physique MGP
	DURAND-DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiol. végétale
	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
	MAGNAN	T Physique SPCN
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végét. SPCN
Mme	CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérim.
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay) Géographie phys. et Géol. Dynamique
	COMOLET	T Mécanique des Fluides
	CORABOEUF	T Physiol. animale (Orsay)
	DELLOUE	Physique de l'exosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	J. JULLIEN	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Phys. ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Mécanique céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/Mer)
	BRUHAT	T Mathématiques MPC
	BRUN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	NICOLAS	Géologie appliquée
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théor. des fluides
	ROUBINE	T Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories Physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay)
Mme	PECKER-WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végét. Orsay
	DARS	Géologie struc. & Géol. appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématique propé. Orsay
	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
	PEREZ Y JORBA	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique

A Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON

Membre de l'Institut

Hommage de respectueuse gratitude

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0068

A mes Parents

A ma Femme

Témoignage d'affection

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION..... 11

CHAPITRE I - PURIFICATION DU CUIVRE PAR LA METHODE DE LA ZONE FONDUE..... 13

I - Principe de la purification par la méthode de la zone fondue..... 13

II - Contrôle de la purification..... 15

1) Diminution de résistivité électrique à basse température..... 15

2) Analyse par irradiation aux neutrons..... 15

III - Purification du cuivre O.F.H.C. par la méthode de la zone fondue..... 19

1) Métal de départ..... 19

2) Conditions opératoires..... 20

3) Résultats..... 20

4) Comparaison des traitements de purification par "zone fondue" et par électrolyse..... 22

IV - Purification du cuivre de Haute Pureté par la méthode de la zone fondue..... 23

1) Métal de départ..... 23

2) Traitement de "zone fondue" en nacelle de graphite... 25

3) Application de la "zone fondue" verticale au cas du cuivre..... 26

4) Purification du cuivre de Haute Pureté par "zone fondue" verticale..... 28

CHAPITRE II - ETUDE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE A BASSE TEMPERATURE DES CUIVRES DE DIFFERENTES PURETES..... 37

I - Traitements thermiques..... 37

Page

1) Recuit sous vide voisin de 10^{-5} mm Hg..... 37

2) Recuit sous hydrogène..... 37

3) Recuit oxydant et recuit réducteur..... 38

II - Cuivre de Haute Pureté et cuivre de zone fondue verticale..... 39

1) Recuits sous vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg..... 39

2) Recuits oxydants et recuits réducteurs..... 40

3) Validité des mesures de résistivité électrique à basse température..... 42

III - Cuivre O.F.H.C. purifié par zone fondue et par électrolyse. Comparaison avec le métal d'origine..... 43

1) Recuits sous hydrogène..... 43

2) Recuits sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg..... 44

3) Recuits oxydants et recuits réducteurs..... 48

IV - Comparaison entre la résistivité électrique et l'analyse par activation des cuivres étudiés..... 49

CHAPITRE III - ETUDE DE LA RECRISTALLISATION DU CUIVRE EN RELATION AVEC SA PURETE..... 51

I - Méthodes détude..... 51

1) Diffraction des rayons X..... 51

2) Micrographie optique..... 52

3) Micrographie électronique..... 53

4) Mesures de résistivité électrique à basse température... 53

II - Etude de la recristallisation des cuivres de différentes puretés..... 56

1) Recristallisation du cuivre à la température ambiante... 56

2) Recristallisation du cuivre de "zone fondue" verticale et du cuivre de Haute Pureté..... 59

3) Recristallisation du cuivre O.F.H.C. purifié par "zone fondue" ou par double électrolyse. Comparaison avec le métal d'origine..... 62

4) Energie d'activation de la recristallisation..... 65

5) Influence de la température de laminage sur la recristallisation..... 67

III - Interprétation des résultats. Influence du soufre sur la recristallisation du cuivre..... 68

CHAPITRE IV - POLYGONISATION DU CUIVRE

I - Cuivres utilisés dans nos expériences

II - Méthodes d'étude micrographique

1) Méthode de décoration des dislocations par le soufre

2) Attaque directe des dislocations sur des surfaces proches de (100)

3) Attaque directe des dislocations sur des surfaces proches de (111)

III - Causes d'erreurs dans les interprétations micrographiques

1) Monocristaux

2) Cuivre O.F.H.C. recuit à haute température

3) Cuivre de Haute Pureté

IV - Etude des structures d'écrouissage sur des échantillons polycristallins faiblement déformés

V - Polygonisation thermique des échantillons polycristallins faiblement déformés - Influence de la pureté du cuivre

VI - Etude sur monocristaux

1) Formation des sous-joints de polygonisation thermique sur des monocristaux faiblement écrouis

2) Evolution, par recuit à haute température, de la structure polygonisée obtenue par recuit à basse température (500 - 650°C)

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Nous prions Monsieur le Professeur Georges Chaudron, Membre de l'Institut, qui nous a accueilli dans son Laboratoire de Vitry et a dirigé ces recherches avec une sollicitude et un intérêt constants, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions respectueusement Monsieur le Professeur Jacques Bénard, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de l'attention bienveillante qu'il a témoignée à l'égard de notre travail.

Nous remercions respectueusement Monsieur le Professeur André Michel, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, et Monsieur le Professeur Paul Lacombe, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir examiné notre travail et de nous avoir fait l'honneur d'être Membres du Jury.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Léon Moreau, Directeur Adjoint du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, pour les facilités qu'il a bien voulu nous donner pour l'accomplissement de notre tâche.

Nous remercions particulièrement Monsieur Philippe Albert, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a étendu au cuivre la méthode d'analyse par activation des métaux de haute pureté, qu'il a instaurée au Laboratoire de Vitry. Nos remerciements vont également à Monsieur et Madame M. Cuypers qui ont collaboré à la mise au point de cette méthode.

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur Jean Montuelle, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a accueilli dans son service et dont les conseils et les critiques nous ont toujours été profitables. Nous remercions aussi Madame Françoise Bourelier, qui nous a fait bénéficier de son expérience dans diverses techniques propres à ce service et avec qui nous avons collaboré plus spécialement.

Nous sommes heureux d'exprimer ici toute notre reconnaissance à Monsieur Omourtague Dimitrov, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, Chef de Service au Laboratoire de Vitry, qui nous a initié aux techniques d'étude de la recristallisation et avec qui nous avons toujours eu de fructueux entretiens.

Nous avons, en toute occasion, apprécié les échanges de vues avec Monsieur Jacques Oudar, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, auxquels nos travaux sur un métal commun nous ont conduit et nous l'en remercions.

Nous remercions également tous nos camarades du Laboratoire, en particulier Monsieur Robert Reich, ainsi que Madame Chantal Cleyrergue et Monsieur Norbert Deschamps pour l'aide qu'ils nous ont fournie.

Nous remercions enfin le personnel du Laboratoire pour l'appréciable concours qu'il nous a apporté.

INTRODUCTION

Le cuivre est sans doute l'un des premiers métaux sur lequel on ait mis en évidence l'influence des impuretés sur ses propriétés. Les études quantitatives sur l'effet d'additions d'éléments étrangers à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,1 % ont porté tout d'abord sur du cuivre de pureté 99,9 % (1). La fabrication ultérieure de cuivre électrolytique et de cuivre 99,98 % de haute conductibilité, exempt d'oxygène, (O.F.H.C.), a permis d'étudier l'influence d'additions de l'ordre de 0,001 %. Ainsi, on a pu établir que les teneurs de 0,002 % Bi et 0,02 % Pb sont les concentrations minimales de ces éléments au-dessus desquelles apparaît le phénomène de fragilité dans le cuivre (2). Rappelons également, que le cuivre O.F.H.C. ne présente plus de fragilité à l'hydrogène, alors que du cuivre contenant de l'oxygène perd ses propriétés mécaniques par recuit dans une atmosphère hydrogénée.

La mise en évidence de l'influence de faibles traces d'impuretés ne pouvait être possible que sur du cuivre plus pur. Un très grand progrès dans la purification du cuivre a été réalisé en 1941 par J.S. Smart, A.A. Smith et A.J. Phillips (3). Après une double électrolyse en bains purifiés de sulfate puis de nitrate de cuivre, les cathodes de cuivre obtenues sont fondues en creuset de graphite sous hydrogène et coulées sous azote. Ce cuivre de Haute Pureté est exempt d'oxygène et présente un titre de 99,999 %. Les impuretés dosées sont à des teneurs inférieures au ppm, ou à quelques 1/10 de ppm (1 ppm = 0,0001 % poids). J.S. Smart et A.A. Smith ont étudié sur ce métal l'influence de quelques éléments étrangers sur la résistivité électrique et la recristallisation : Fe, Co, Ni (4) - Ag, Sb, Cd, Sn, Te (5) - P, As, S, Se (6).

F. Pawlek et ses collaborateurs (7) ont également préparé du cuivre de pureté 99,999 % en frittant à 1.050° C sous hydrogène un dépôt cathodique de cuivre pulvérulent, provenant de l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de cuivre sous forte densité de courant.

Pour étudier les propriétés intrinsèques du cuivre, il nous a paru intéressant d'appliquer à la purification de ce métal la méthode de "la zone fondue" découverte par W.G. Pfann (8) en 1952. Ce mode de préparation a déjà permis l'obtention de très haute pureté sur de nombreux métaux, en particulier, au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry (9). On pouvait penser que cette méthode réduirait considérablement la teneur en impuretés du cuivre dont l'élimination est délicate par électrolyse (Ag, As, Bi, Sb...). Nous avons suivi la purification du métal par la mesure de la résistivité électrique à basse température, et par analyse par radio-activation des très faibles traces d'impuretés.

D'une façon générale, une très haute pureté confère aux métaux de nouvelles propriétés physiques et chimiques (9), notamment une aptitude à la recristallisation et à la polygonisation très améliorée. Dans le cas particulier

du cuivre, nous verrons que des traces infimes de soufre, au niveau de la partie par million, ont une importance considérable sur la recristallisation. D'autre part, la polygonisation de ce métal a été longtemps controversée et le rôle des impuretés ne semblait pas être correctement interprété.

Notre travail a donc porté sur les points suivants, qui constitueront chacun un chapitre de notre mémoire :

1) dans le premier chapitre, nous étudierons la purification du cuivre par la méthode de la zone fondue. Nous avons ainsi purifié le cuivre O.F.H.C. (99,98 %) et le cuivre de Haute pureté (99,999 %). Pour ce dernier, nous avons adopté la technique de la zone fondue flottante pour éviter toute contamination par les nacelles de graphite, utilisées tout d'abord pour le cuivre O.F.H.C.

2) dans le second chapitre, nous exposerons l'étude de la résistivité électrique à basse température des cuivres de différentes puretés soumis à des traitements thermiques sous diverses atmosphères de recuit.

3) nous présenterons, dans le troisième chapitre, les résultats obtenus sur la recristallisation du cuivre après un fort écrouissage et nous mettrons en évidence le rôle important du soufre sur cette propriété.

4) la formation de l'état polygonisé par faible déformation et recuit fera l'objet du dernier chapitre, qui montrera l'influence de la pureté sur la cinétique du phénomène.

CHAPITRE I

PURIFICATION DU CUIVRE PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE

Le cuivre industriel d'origine électrolytique, fondu en milieu réducteur ou inerte, a une pureté estimée à 99,98 - 99,99 % (nuance O.F.H.C. : oxygen free high conductivity). La purification du cuivre par double électrolyse, puis par fusion sous hydrogène et coulée sous atmosphère d'azote, permet d'atteindre un titre de 99,999 % (cuivre de Haute Pureté). Le raffinage de ces métaux électrolytiques peut être amélioré par un traitement de "zone fondue". Nous verrons cependant, qu'en partant d'un métal de plus en plus pur, la purification en nacelle se heurte à des problèmes de contamination rendant le traitement inefficace et obligeant à avoir recours à la technique de la zone fondue flottante.

I - PRINCIPE DE LA PURIFICATION PAR LA METHODE DE LA ZONE FONDUE

La méthode de Pfann pour la purification des métaux par "zone fondue" (8) est suffisamment connue pour que nous n'en rappelions que le principe. Au cours de la solidification d'un métal impur, la phase solide déposée a une concentration en impureté $C_s = kC_l$, inférieure ou supérieure à celle de la phase liquide C_l, suivant que l'impureté abaisse ou élève le point de fusion du métal. Si le coefficient de partage k est inférieur à 1 (figure 1), le solide en se déposant rejette l'impureté dans le liquide, et celui-ci s'enrichit progressivement en soluté. On obtient le phénomène inverse lorsque k est supérieur à 1. En soumettant un lingot de métal impur à une solidification lente à partir d'une extrémité, les impuretés se distribuent donc vers la "tête" ou la "queue" du lingot, suivant que leur coefficient de partage est supérieur ou inférieur à 1. Pfann (8) a montré que la purification peut être plus efficace si l'on effectue seulement une fusion sur une étroite zone du lingot, et si l'on déplace cette "zone fondue" lentement d'une extrémité à l'autre du lingot plusieurs fois dans le même sens. La purification sera d'autant plus poussée que le nombre de passages de la zone fondue sera plus grand et que la vitesse de déplacement sera plus faible, pour permettre à l'impureté rejetée à l'interface de solidification de diffuser dans le liquide. L'impureté se distribue le long du lingot, après un certain nombre de passages, suivant une répartition exponentielle d'équilibre (10) :

$$C_{(x)} = Ae^{Bx}$$

où $C_{(x)}$ est la concentration de l'impureté à la distance x sur le lingot, comptée depuis l'extrémité de première solidification (tête du lingot), et où A et B dépendent de la concentration initiale C_o, des longueurs L et l du lingot et de la zone, et du coefficient de partage k :

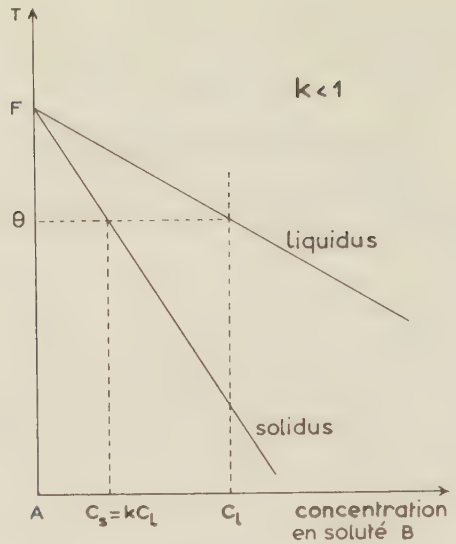


Figure 1 - Diagramme d'équilibre au voisinage du corps pur A, dont le point de fusion est abaissé par le soluté B.

$$k = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1} \qquad A = \frac{C_o BL}{e^{Bl} - 1}$$

La purification ultime sera d'autant plus grande que k sera plus différent de 1, et que le rapport l/L sera plus petit.

Dans le cas du cuivre, de nombreuses impuretés ont un coefficient de partage voisin de 1. Les cas les plus favorables sont rassemblés dans le tableau I ci-après, où les éléments sont classés en quelques groupes d'après la valeur de leur coefficient k.

TABLEAU I

Coefficient de partage k	Impuretés
$0,4 < k < 0,7$	Au, Ag, Zn, Si
$0,1 < k < 0,2$	As, Sb, Cd, Sn, Mg, P ($k \sim 0,1$)
$k \ll 0,1$	Bi, Pb, Zr, O, S, Se, Te
$1 < k < 5$	Pd, Pt, Fe, Co, Ni ($k \sim 5$)

On peut donc remarquer que la purification par "zone fondue" sera restreinte à un petit nombre d'impuretés et qu'elle sera entravée par la migration inverse des éléments, dont le coefficient de partage est supérieur à 1.

II - CONTRÔLE DE LA PURIFICATION

1) Diminution de résistivité électrique à basse température

Pour contrôler l'efficacité d'un traitement de zone fondue, nous avons eu recours à la mesure d'une propriété physique sensible à la présence d'impuretés : la résistivité électrique à basse température. On sait, en effet, (règle de Matthiessen) que la résistivité ρ d'un métal est la somme de sa résistivité idéale ρ_i, qui ne dépend que de la température, et de sa résistivité résiduelle ρ_r, qui n'en dépend pas et qui est due à la diffusion des électrons par les imperfections du réseau cristallin. A la température ordinaire, pour un métal pur recuit, on a pratiquement $\rho = \rho_i$. A 4,2° K, ρ_i est le plus souvent négligeable. Dans le cas du cuivre de Haute Pureté, à la température de l'hydrogène bouillant (20,4° K), ρ_r et ρ_i sont du même ordre de grandeur. Aux basses températures, ρ_r devient donc un terme prépondérant. Si l'on opère sur des échantillons bien recuits, pour ainsi dire exempts de défauts réticulaires de nature physique, la connaissance de ρ à 20° K sera donc un moyen très sensible de contrôler la présence de défauts de nature chimique (impuretés) (11).

Pour éviter d'avoir à considérer ρ en valeur absolue, dans laquelle interviendrait la forme de l'échantillon, on mesure sa résistance $R_{20,4° K}$ à la température de l'hydrogène bouillant, pour laquelle ρ_r est prépondérant et dépend de l'échantillon, ainsi que sa résistance $R_{293° K}$ à la température ambiante, indépendante pratiquement de l'échantillon, puisque dans ce cas ρ_r est négligeable. Le rapport de ces résistances est une résistivité relative :

$$\rho_H = \frac{R_{20,4° K}}{R_{293° K}} = \frac{\rho_{20,4° K}}{\rho_{293° K}}$$

dont la valeur permet de contrôler les variations de teneurs en impuretés.

Nous avons fait les mesures de résistances à l'aide d'un amplificateur galvanométrique à cellules photoélectriques, monté au Laboratoire de Vitry par Caron (11). La précision obtenue sur les valeurs de ρ_H est de 0,5 %. Quelques mesures ont été effectuées à la température de l'hélium liquide en collaboration avec R. Reich. Les très faibles différences de potentiel ont été mesurées à l'aide d'un amplificateur Beckman, permettant d'obtenir une précision de 1 % sur la valeur du rapport $\rho_{He} = \frac{R_{4,2° K}}{R_{294° K}}$

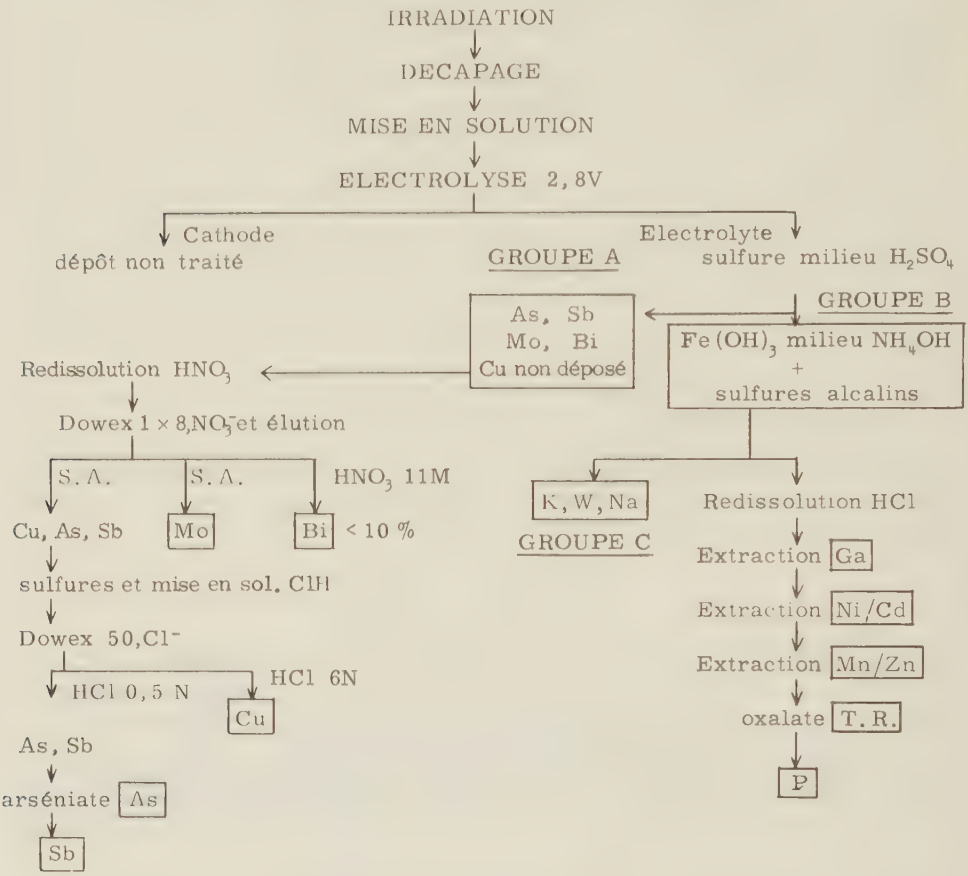
2) Analyse par irradiation aux neutrons

Le dosage des très faibles teneurs en impuretés dans les cuivres que nous avons étudiés doit faire appel à des méthodes très sensibles, telles que l'analyse par activation aux neutrons thermiques, mise au point par Cuypers et Albert (12) sur le cuivre. Les radioisotopes des impuretés ainsi créés sont isolés selon la technique des entraîneurs. Eléments naturels ajouté et radioisotopes sont séparés ensuite par les moyens classiques de la chimie (précipitation, extraction, chromatographie...). On compare la radioactivité de chaque fraction séparée à celle d'un étalon irradié dans les mêmes conditions.

Le dosage des éléments de périodes moyennes (2 à 20 heures), après irradiation de 150 h à la pile EL 2 (flux : $10^{12} n/cm^2/s$), nécessite la séparation immédiate du cuivre par électrolyse. Sur la solution restante sont dosés As, Sb, Mo d'une part, Ga, Ni, Cd, Mn, Zn, terres rares et P d'autre part, selon le schéma analytique du tableau II.

TABLEAU II

SCHEMA GENERAL DU DOSAGE DES ELEMENTS QUI ONT DES RADIOISOTOPES DE COURTES ET DE MOYENNES PERIODES

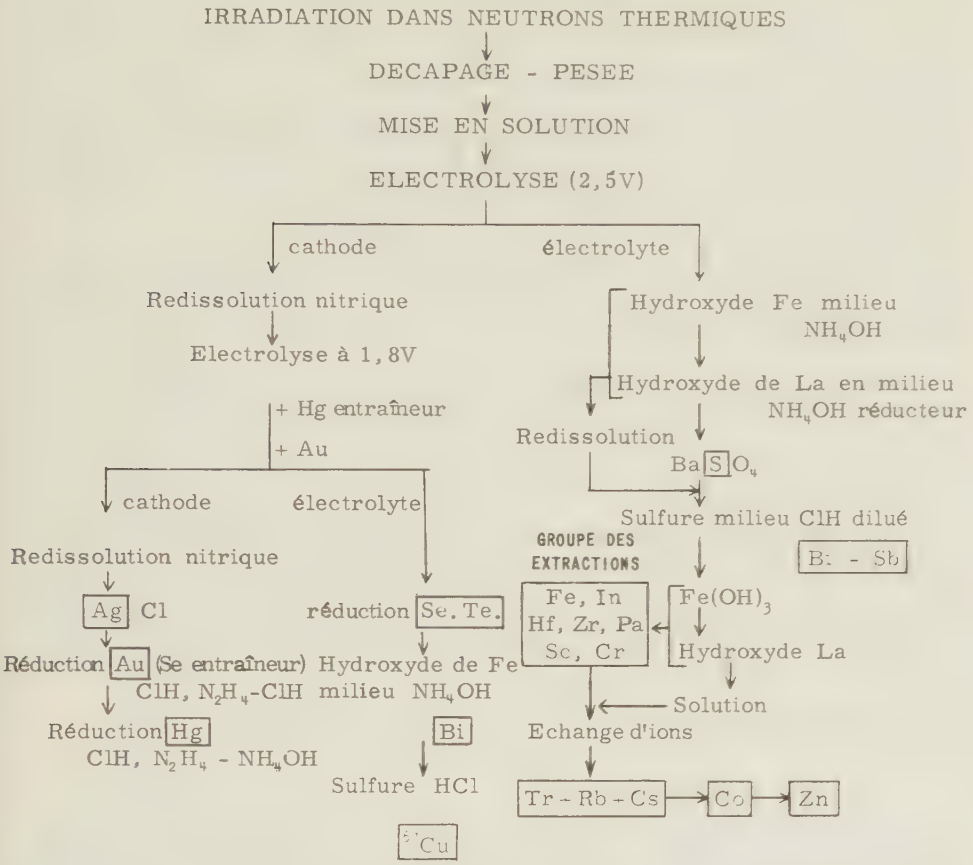


Le dosage des éléments de périodes longues (plusieurs jours) se fait après une irradiation de 150 h à la pile EL 3 (flux : 10^{13}n/cm^2/s). L'isotope ^{64}Cu formé (période 12 h 8) donne une très forte activité aux échantillons. Après décroissance de celle-ci pendant 15 jours, l'échantillon est décapé puis dissous dans 5 cm^3 d'acide nitrique. Par électrolyse entre électrodes de platine sous 2,5 V, on provoque le dépôt de Cu, Ag, Au, Hg, Se, Te, Bi. Le dosage du dépôt est effectué suivant le schéma analytique du tableau III. Sur la solution restante seront dosées de nombreuses impuretés, en particulier : S, Sb, Fe, Cr, Co, Zn (tableau III).

Nous décrirons le dosage du soufre (13) que nous avons étudié avec Cuypers et qui est inclus dans le schéma analytique précédent. Cet élément est une des principales impuretés du cuivre O.F.H.C., comme du cuivre de Haute Pureté, bien que s'y trouvant à des teneurs très différentes. La mise au point du dosage était donc importante, et des résultats des dosages dépendait l'orientation à donner à nos essais de purification par zone fondue.

TABLEAU III

SCHEMA GENERAL DU DOSAGE DES ELEMENTS QUI ONT DES RADIOISOTOPES DE LONGUES PERIODES



Par ailleurs, comme nous le verrons, l'aptitude à la recristallisation du cuivre est extrêmement influencée par la présence de très faibles traces de soufre (à l'échelle de la ppm), et l'absence d'une méthode de dosage sensible nous aurait conduit à négliger l'influence de cet oligoélément particulièrement actif.

Le soufre est dosé par l'isotope $^{35}_{16}S^{*}$, émetteur β^- pur (E_{max} = 167 keV) de période 87 jours, qui est obtenu par la réaction nucléaire :

$$^{34}_{16}S\ (n,\gamma)\ ^{35}_{16}S^{*}$$

L'échantillon de cuivre irradié, après décapage profond (20/100 mm), est attaqué par 5 cm^3 d'acide nitrique. On ajoute 5 mg de soufre entraîneur et 50 à 70 cm^3 d'eau. Après la séparation électrolytique dans les conditions décrites ci-dessus, la solution contient le soufre et quelques impuretés ; on en chasse HNO_3 par concentration au maximum, on reprend par l'eau et on en élimine l'antimoine par adsorption sur un hydroxyde de fer, formé en

ajoutant du fer entraîneur et de l'ammoniaque dans la solution. De même, le chrome est adsorbé sur un hydroxyde de lanthane précipité en milieu réducteur (chlorhydrate d'hydrazine). Ces deux impuretés radioactives Sb et Cr seraient, en effet, entraînées lors de la précipitation du soufre à l'état de sulfate de baryum et doivent être éliminées avant cette opération. La solution est ensuite amenée à pH = 2 à 3, et on ajoute la quantité nécessaire de chlorure de baryum pour obtenir la précipitation complète de $BaSO_4$. La pesée du précipité, séché à l'étuve, permet d'établir le rendement chimique de la séparation, dont on tient compte pour le dosage. Une correction d'autoabsorption du rayonnement β^- du soufre par le précipité est nécessaire à cause de la faible énergie de ce rayonnement. Celle-ci est déterminée d'après une courbe d'absorption établie par des essais synthétiques avec des quantités de soufre entraîneur comprises entre 2,5 et 5 mg.

L'étalon soufre [20 à 30 mg $(NH_4)_2SO_4$] est attaqué par un mélange HNO_3-H_2O_2 dans un appareil à reflux, puis volumé à 500 cc. Sur une partie aliquote de 1 cc, on ajoute 5 mg de soufre entraîneur, et l'on précipite le sulfate de baryum comme précédemment.

Nous avons étudié les risques d'interférence avec la réaction parasite sur le $^{35}_{17}Cl$, qui peut donner, avec des neutrons thermiques, du soufre 35 par la réaction :

$$^{35}_{17}Cl\ (n,p)\ ^{35}_{16}S^*$$

Diverses irradiations en neutrons thermiques à la pile EL 3 ($10^{13}n/cm^2/s$), ou à la pile EL 2 ($10^{12}n/cm^2/s$), sur des étalons soufre et chlore nous ont montré que 1 µg de chlore naturel produit une quantité de soufre 35 équivalente à celle qui est créée à partir de 50 ± 3 µg de soufre naturel. Il en résulte que, si l'on veut doser le soufre dans le cuivre à l'échelle de 1 ppm, il faut que sa teneur en chlore soit inférieure à 2/100 ppm.

Il faut donc doser le chlore ; on utilise alors la réaction :

$$^{37}_{17}Cl\ (n,\ \gamma)\ ^{38}_{17}Cl^*$$

qui fournit l'isotope ^{38}Cl, émetteur β^-, de période 37 mn, que l'on isole sous forme de chlorure d'argent, après électrolyse de la solution d'attaque nitrique. La limite de détection du chlore dans le cuivre, dans les conditions actuelles d'exécution de ce dosage, est de l'ordre de 2/100 ppm Cl.

Nous avons en outre constaté que l'on peut trouver à la surface d'un échantillon de cuivre, de 2 à 3 cm^2 environ, une quantité de chlore de l'ordre de 1 µg. Il en résulte que la quantité de soufre apparente à la surface d'un tel échantillon, dosée par le procédé exposé précédemment, serait de 50 µg. Nous avons constaté en effet, qu'en surface il est possible de trouver des teneurs apparentes de soufre pouvant s'élever à 80 ppm. Dans les couches de métal plus profondes, ces valeurs décroissent rapidement, mais il faut effectuer plusieurs décapages profonds pour obtenir des résultats significatifs. Il est donc très important de bien décaper l'échantillon, dans plusieurs bains d'acide pour éliminer toute trace de soufre réadsorbé en surface, et sur une profondeur suffisante pour éliminer tout atome de $^{35}S^*$ qui aurait pénétré éventuellement dans le métal en cours d'irradiation (sous l'effet d'un échauffement ou du bombardement neutronique).

Dans ces conditions, et sous réserve d'une concentration en chlore très faible ($\leqslant$ 0,02 ppm), il est possible de doser une teneur en soufre supérieure à 1 ppm.

Pour les concentrations en soufre inférieures à 1 ppm, il faut avoir recours aux neutrons rapides (14) et effectuer le dosage par la réaction :

$$^{32}_{16}S\ (n, p)\ ^{32}_{15}P^{*}$$

Ce dosage se faisant par le phosphore 32, émetteur β^- pur (E_{max} = 1,71 Mev), de période 14,3 j, il importe que la teneur des cuivres en cet élément soit très basse, pour qu'il n'en soit pas créé par les neutrons thermiques suivant la réaction $^{31}P\ (n, \gamma)\ ^{32}P^{*}$. Cela nécessite aussi que les échantillons soient enveloppés dans une feuille de cadmium pour arrêter une grande portion des neutrons thermiques. De même, la teneur en chlore doit être très faible, pour éviter la réaction : $^{35}Cl\ (n, \alpha)\ ^{32}P^{*}$. Avec des teneurs en phosphore de quelques 1/100 ppm, le dosage de quelques 1/10 ppm S se fait avec de très légères corrections. Celles-ci deviennent importantes quand la teneur en soufre est du même ordre que celle du phosphore.

Après décapage, attaque nitrique et séparation électrolytique du cuivre en présence de 20 mg de P entraîneur, la solution est amenée en milieu HCl 12 N pour être purifiée par chromatographie sur une résine Dowex X1, 200-400 mesh. Après élution par 15 cm^3 HCl 12 N, l'acide chlorhydrique est chassé et la purification radiochimique du $^{32}P^{*}$ est obtenue par les procédés classiques d'analyse chimique : précipitation d'un phosphomolybdate d'ammonium en milieu acide, puis précipitation d'un phosphate ammoniaco-magnésien en milieu ammoniacal.

Cette méthode a été déjà appliquée au dosage du soufre dans l'aluminium (voir discussion de la référence 14).

III - PURIFICATION DU CUIVRE O.F.H.C. PAR LA METHODE DE LA ZONE FONDUE (15)

1) Métal de départ

Le cuivre O.F.H.C., de titre conventionnel 99,98-99,99 %, est garanti avoir une teneur en oxygène inférieure à 0,01 %. Elle peut être de 0,001 %. Certains auteurs annoncent, en fait, une teneur très faible de 1 ppm (16). On sait, d'autre part, qu'une fusion réductrice sous vide en creuset de graphite fournit un cuivre exempt de cet élément.

Sa teneur en soufre, déterminée par la réaction nucléaire (n, γ), est de l'ordre de 5 ppm. Nous avons trouvé toutefois sur quelques échantillons des valeurs plus élevées ($\sim$ 8 ppm). Par les neutrons rapides, le dosage du soufre nous a donné une valeur maximale de 8 ppm, le précipité de phosphate n'étant pas radiochimiquement pur (trace de Sb^{*} incomplètement éliminée).

Les autres impuretés dosées par radioactivation sont rassemblées dans le tableau IV (voir page 34).

Par ailleurs, l'étude métallographique d'un échantillon laminé, recuit à 820° C, puis refroidi lentement, permet d'observer de fins précipités, principalement distribués aux joints de grains, caractéristiques d'un métal impur.

2) Conditions opératoires (lingot appelé Cu ZF1)

La "zone fondue" est effectuée dans une nacelle de graphite de pureté nucléaire, dégazée au préalable à 1.200 - 1.300° C sous vide secondaire. L'enceinte est un tube de silice transparente, dans lequel on admet une atmosphère statique d'argon (60 cm Hg), purifié sur du zirconium à 800° C. Avant chaque passage de zone fondue, ce gaz est purifié par chauffage au rouge de copeaux de zirconium. La fusion du lingot est obtenue par courants induits de haute fréquence. Les principales caractéristiques de l'opération sont les suivantes :

longueur du lingot : 38 cm — vitesse de passage : 32 mm/h

longueur de zone : 3,5 cm — puissance du poste H.F. : 12 kW (350 kHz)

3) Résultats

Après 6 passages de la zone fondue, on mesure la résistivité électrique relative ρ_H de bandes laminées, recristallisées à 500° C sous vide, provenant de différents prélèvements sur le lingot. Le tableau V témoigne de la purification obtenue, en montrant une diminution du rapport ρ_H au milieu et en tête du lingot, en comparaison de la valeur plus élevée du métal d'origine. Le résultat moins net en tête conduit à penser qu'il y a ségrégation vers cette extrémité de certaines impuretés, dont le coefficient de partage k est > 1. C'est ce que Tolmie et Robins (17) ont constaté pour Ni, Fe, Co à 0,01 % dans le cuivre, conformément aux diagrammes d'équilibre. La queue du lingot, dont la valeur ρ_H est très élevée, a été étudiée par micrographie, qui y a révélé la présence de nombreux précipités, principalement de type sulfure (figure 2).

TABLEAU V

Valeur du rapport $\rho_H = \frac{R_{20,4° K}}{R_{293° K}}$ sur le cuivre de zone fondue ZF1

(Bandes de cuivre de 40/100 mm d'épaisseur)

Cuivre O.F.H.C.	Cuivre de zone fondue, six passages (tête du lingot prise pour origine)		
	1 - 2 cm	16 - 17 cm	36 - 37 cm (queue)
70.10^{-4}	$54,2.10^{-4}$	$50,5.10^{-4}$	605.10^{-4}

Nous avons traité de la même façon un second lingot (CuZF2), sur lequel nous avons fait des observations analogues.

Pour pousser plus loin la purification, nous avons constitué un troisième lingot (CuZF3) avec les parties médianes des deux premiers et nous l'avons soumis à 6 autres passages. La figure 3 présente les mesures de ρ_H, faites sur des fils de 10/10 mm, recuits à 500° C sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure. La valeur moyenne de ρ_H est de l'ordre de 50.10^{-4}, donc très voisine de celle obtenue sur les premiers lingots. On voit également que la queue présente un ρ_H notablement élevé. Nous pensons que la purification a été contrariée par des contaminations, pouvant provenir principalement de la nacelle de graphite, drainées vers la queue du lingot. Les

micrographies montrent, à cet endroit, l'aspect caractéristique d'un métal impur avec de fins précipités répartis dans les grains et sur leurs joints. L'observation de tels précipités est par contre très rare en tête du barreau. Enfin la courbe de la figure 3 permet ici encore de constater des ségrégations inverses.

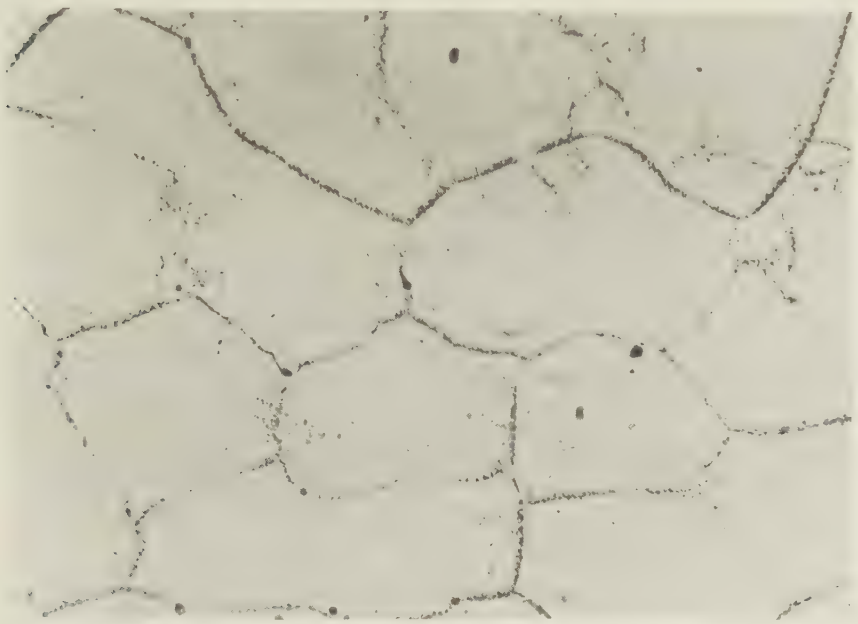


Figure 2 - Réseau d'inclusions en queue du lingot de zone fondue CuZF1. Polissage électrolytique. (G = 360).

Les analyses par radioactivation confirment la purification obtenue notamment pour Ag, Sb, As. Le tableau IV donne (p. 34) les teneurs d'origine et finales. En tête du barreau, la concentration en argent devient inférieure à 1 ppm. Le soufre a pu être largement éliminé et réduit à des teneurs assez basses : 0,3 ppm en tête et jusque vers 28 cm, contre 4,5 ppm en queue. Par contre, le fer migre très mal et ne s'élimine pratiquement pas. Nous verrons que cette impureté est responsable de la valeur relativement élevée du rapport ρ_H de ce lingot. La résistivité électrique à basse température ne fera donc pas ressortir nettement la purification des éléments à faible teneur initiale (tel que le phosphore), ou des impuretés en quantité notable mais de faible influence sur la résistivité (tel que l'argent). Seuls les dosages nous permettront d'apprécier cette purification et les figures 4 et 5 donnent les teneurs en P et Ag, que nous avons trouvées sur le lingot CuZF3, en appliquant les méthodes de dosages de Cuypers.

Tolmie (18) a suivi par des dosages spectrographiques la purification du cuivre O.F.H.C. par zone fondue et montré la réduction des teneurs en Ag, Ca, Pb, ainsi que la migration de Fe et Ni vers la tête du lingot.

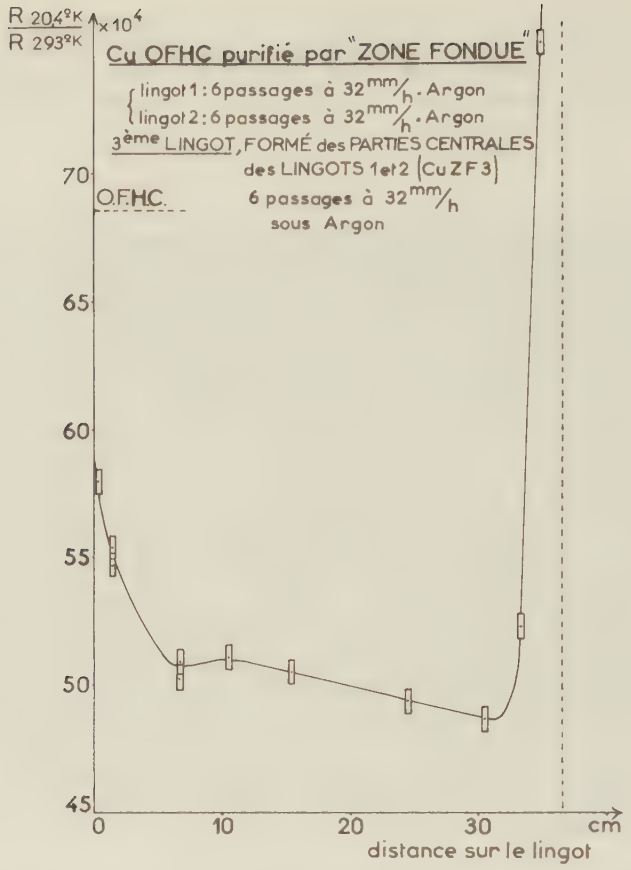


Figure 3 - Variation de la résistivité électrique relative ρ_R le long du lingot de cuivre de zone fondue CuZF3.

4) Comparaison des traitements de purification par "zone fondue" et par électrolyse

Les impuretés peuvent s'éliminer différemment par électrolyse et par "zone fondue" ; c'est pourquoi, à titre de comparaison, nous avons purifié le cuivre O.F.H.C. par électrolyse en bain de sulfate de cuivre suivant le principe de l'anode soluble, dans les conditions suivantes :

- bain : pour un litre d'eau, 86 cm^3 H_2SO_4 concentré et 180 g de $CuSO_4$, 5 H_2O préparé à partir de cuivre O.F.H.C.
- anode : 170 g de cuivre O.F.H.C. massif
- cathode : plaque mince de cuivre de zone fondue du lingot CuZF3
- tension : 0,10 à 0,15 volts entre électrodes
- densité de courant : 2,5 A/dm^2 .
- température : environ 50° C.

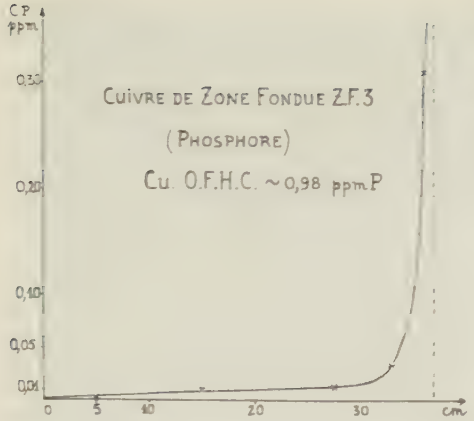


Figure 4 - Variation de la teneur en phosphore le long du lingot CuZF3.

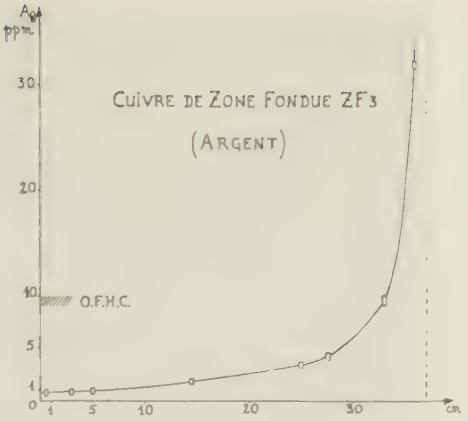


Figure 5 - Variation de la teneur en argent le long du lingot CuZF3.

Nous avons effectué une double électrolyse. La cathode finale a été fondue sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg en creuset de graphite de pureté nucléaire. Un échantillon, recuit à 1050°C pendant 50 heures sous vide, a donné un rapport $\rho_{\mu} = 29.10^{-4}$ pour un fil bien recristallisé. Ce cuivre semble donc plus pur que celui de zone fondue. En fait, les analyses montrent (tableau IV) une moins bonne purification pour l'argent, mais une meilleure pour le fer. La teneur en soufre est de l'ordre de 1,5 ppm.

IV - PURIFICATION DU CUIVRE DE HAUTE PURETE PAR LA METHODE DE LA ZONE FONDUE

1) Métal de départ

Préparé par l'American Smelting and Refining Co (ASARCo), le cuivre de Haute Pureté (H.P.) est annoncé comme ayant un titre de 99,999 % (3). Le tableau VI ci-dessous donne les teneurs maximales en impuretés déterminées à la limite de sensibilité des dosages spectrographiques (sauf pour S et Se dosés par voie chimique). Tous ces résultats ont été confirmés par les analyses par activation effectuées au Laboratoire de Vitry. Le soufre est à une concentration de l'ordre de 0,2 ppm ; celle du chlore est inférieure ou égale à 0,02 ppm (voir tableau VII, page 35).

Cependant, l'étude micrographique des sections du rondin de 9 mm de diamètre, brut de réception, montre que ce métal doit contenir des impuretés de nature particulière. Après simple polissage électrolytique (voir page 52), les joints de grains présentent une ponctuation très fine de l'ordre du micron (figure 6). Sur du cuivre de même origine, mais d'une coulée différente donnant des lingots de 19 mm de diamètre, nous avons observé des cavités aux

Figure 6 - Aspect micrographique des joints de grains sur une section du rondin de cuivre de Haute Pureté. 1/10 mm sur le trait.

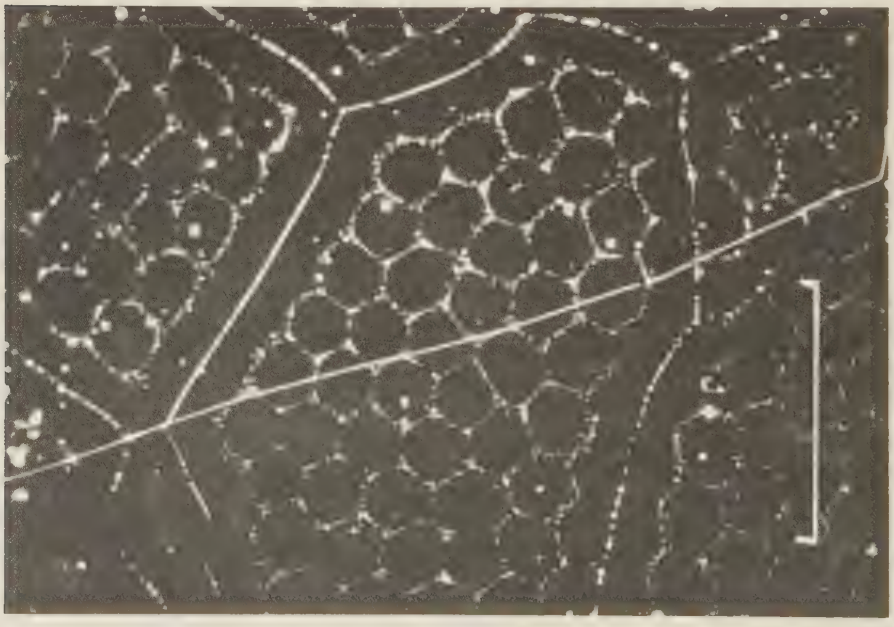


Figure 7 - Sous-structure prismatique hexagonale sur une section du rondin de cuivre de Haute Pureté. 1/10 mm sur le trait.

TABLEAU VI

Analyse par ASARCo du cuivre de Haute Pureté (ppm)

Fe < 0,7	Sn < 1	Ag < 0,3	Si < 0,1
Sb < 1	Ni < 1	As < 2	Te < 2
Pb < 1	Bi < 0,1	Cr < 0,5	Se < 1
			S < 1

joints de grains. On peut donc penser que la ponctuation précédente correspond à une précipitation d'hydrogène, introduit à la fusion et incomplètement éliminé (3) lors de la coulée sous atmosphère d'azote. Après polissage électrolytique et gravage sous faible voltage (0,8 à 0,9 volt), nous avons observé une sous-structure caractéristique d'une répartition particulière d'impuretés au cours de la solidification (19) (20) (figure 7). Le type le plus fréquent correspond à des primes à base hexagonale. Les cellules se groupent par plages, limitées vraisemblablement par d'anciens joints de grains, dont certains auraient pu migrer après solidification du cuivre. Alors que les microporosités disparaissent par recuit sous vide à 800° C, cette sous-structure est encore visible après des recuits à 1.000° C. Elle pourrait provenir d'une ségrégation particulière de carbone, le cuivre fondu en creuset de graphite ayant pu dissoudre quelques ppm de cet élément.

2) Traitement de "zone fondue" en nacelle de graphite* (CuZF4)

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour le cuivre O.F.H.C. (Cf III, 2). Après 3 passages de zone fondue, la purification était assez faible ($\rho_H = 11.10^{-4}$ au lieu de 12.10^{-4} environ sur le métal de départ). Après 6 passages, ρ_H est proche de 10.10^{-4} en tête, alors que sur les 3 derniers quarts du lingot les valeurs sont supérieures au métal d'origine. La queue a été alors remplacée par du cuivre de Haute Pureté, que nous venions de recevoir. Trois nouveaux passages n'ont pas amélioré la pureté, bien que la queue se caractérise par une résistivité relative très élevée (figure 8). J.E. Kuntzler et J.H. Wernick (21) ont fait des observations semblables, en cherchant à purifier le cuivre de Haute Pureté en nacelle de graphite sous atmosphère d'azote. Comme ces auteurs, nous pensons que des contaminations peuvent provenir principalement de la nacelle et être drainées vers la queue du lingot.

Des dosages d'oxygène en divers points du barreau par la méthode de la fusion réductrice sous vide, ont donné des teneurs $\leq$ 2 ppm (limite de détection de l'appareil). Le dosage du carbone, d'après la méthode du microanalyseur de L. Moreau (22), donne des teneurs apparentes de 2 à 3 ppm sur le lingot et de 5 à 6 ppm sur le métal d'origine. La valeur plus élevée relative au cuivre de Haute Pureté pourrait expliquer qualitativement la présence de la sous-structure que nous y avons observée.

---

* Nous voudrions remercier ici Monsieur Bardolle, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Orléans, qui nous a procuré les rondins de cuivre H.P. qui ont constitué ce lingot.

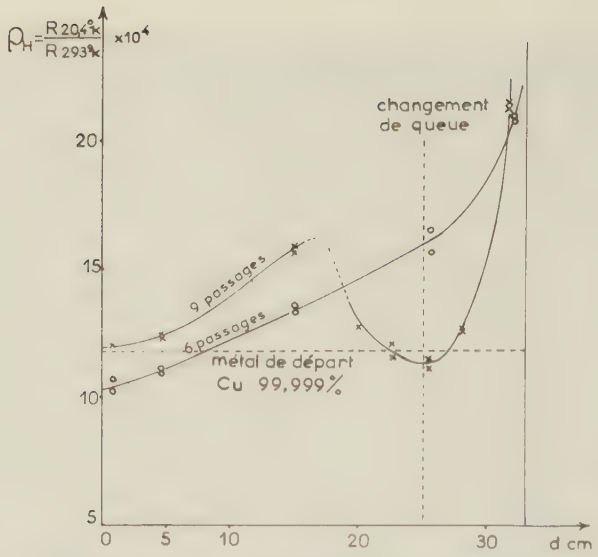


Figure 8 - Variation de la résistivité électrique relative ρ_H le long du lingot CuZF4.

3) Application de la zone fondue verticale au cas du cuivre (23).

Pour éviter la pollution par les nacelles, nous avons entrepris de purifier le cuivre par la méthode de la zone fondue verticale (ou zone fondue flottante), déjà employée par Keck et Golay pour le silicium (24), et appliquée depuis aux métaux légers (aluminium), ou aux métaux plus denses à point de fusion élevé, ayant généralement une forte tension superficielle (Fe, Ti, Zr, Mo, Pt..) (10). Le cuivre est dans une situation intermédiaire, car il est assez dense ($d \simeq 8$), mais n'a qu'une tension superficielle de 1 100 dynes/cm. Nous souhaitions opérer sur le rondin brut de 9 mm de diamètre. La fusion à cœur d'un tel lingot nécessite une hauteur de métal liquide de l'ordre de grandeur de son diamètre. Une étude théorique (25) montre que la hauteur maximale de la zone fondue en équilibre par le seul effet de la tension superficielle est fonction de son rayon, pour les faibles valeurs de celui-ci. Dans le cas présent, elle est théoriquement de 9 mm environ. La fusion à cœur de la tige de cuivre sera donc difficile à obtenir en maintenant une goutte fondue stable, puisque la marge de variation de cette hauteur serait trop serrée, pour que l'on puisse à la fois être assuré de la fusion à cœur et garder pendant tout le passage une zone fondue stable, ayant le profil convenable pour obtenir un lingot à peu près cylindrique. Divers chercheurs avaient constaté cette difficulté avant nous (26).

Pratiquement, nous n'avons pu fondre convenablement une tige de cuivre de ce diamètre.

Pour pallier le défaut de tension superficielle, nous avons eu recours à la répulsion qui s'établit entre courant induit et courant inducteur pendant la fusion par chauffage haute fréquence. Un effet de pincement s'exerce sur le métal liquide. En utilisant un enroulement inducteur conique, ouvert vers le haut, on obtient la fusion du lingot dans la région du couplage le plus serré, où l'effet de pincement est le plus fort. La partie la plus large constitue une zone de lévitation (27), où s'effectue principalement dans notre cas un préchauffage de la tige supérieure, ce qui place la zone fondue plus à l'intérieur de la self et la confine plus intensément à sa base.

Après divers essais, nous avons adopté les deux types d'enroulements schématisés sur la figure 9. L'enroulement a nous a permis d'obtenir des lingots très réguliers à partir de tiges de 5 mm de diamètre, même après 10 passages de zone fondue. Par contre, pour des tiges de 9 mm, nous avons dû recourir à l'enroulement b, dont les spires sont plus nombreuses et le couplage plus serré. Les figures 10 et 11 montrent l'aspect des premiers lingots de 5 et 9 mm, que nous avons obtenus.

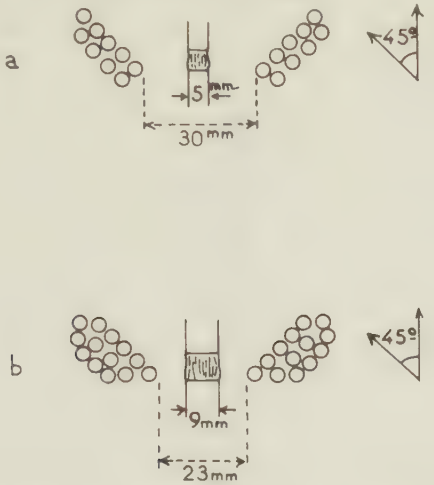


Figure 9 - Enroulements inducteurs coniques utilisés pour la zone fondue flottante du cuivre.

D'autres améliorations de la stabilité de la zone fondue ont été apportées en maintenant le lingot de cuivre entre des tiges métalliques et en le faisant parcourir par un courant continu de très basse tension et de forte intensité (200 à 300 A) (23). On obtient ainsi un effet de pincement, dû à l'attraction des nappes de courant parallèles circulant dans le métal liquide, qui se comprime alors sur la veine axiale. Mais l'échauffement des tiges-supports présentait de sérieux inconvénients et la mise au point de nos selfs coniques nous a permis de ne pas pousser plus avant dans cette voie. Nous envisageons cependant d'utiliser cette technique pour étudier l'influence d'un champ électrique sur la purification du cuivre par zone fondue.

L'enroulement inducteur fixe étant alimenté en courant haute fréquence (350 kHz) par un poste de 12 kW, le lingot de cuivre est maintenu vertical entre deux tiges de fer ou d'alumine dans un tube de verre pyrex ou de silice transparente. L'enceinte est fermée par des bouchons métalliques avec double joint torique à chaque passage. Entre les joints, on maintient le vide primaire, ou on introduit une atmosphère d'argon. La figure 12 présente une vue de l'installation.

Nous avons toujours déplacé la zone fondue de bas en haut, pour permettre à toute phase éventuellement présente, plus légère que le cuivre, de décanter et de s'éloigner de l'interface de solidification. Il nous a été difficile de maintenir constante sa longueur, par suite du réglage trop grossier de la puissance du poste H.F. Nous n'avons pu empêcher les fusions et solidifications irrégulières sur les interfaces pendant le déplacement du lingot, ce qui provoque la formation de fines stries à sa surface et ce qui doit diminuer considérablement l'efficacité de la purification.

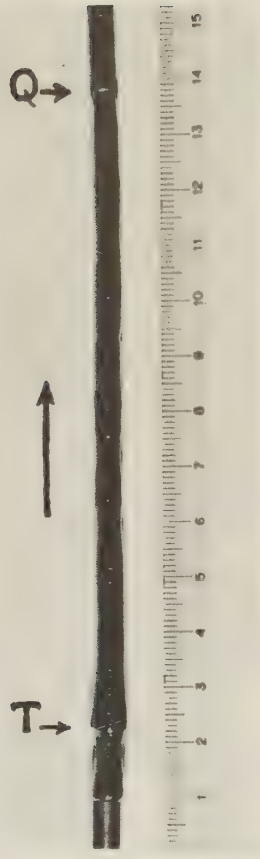


Figure 10 - lingot de cuivre de 5 mm de diamètre après 10 passages de zone fondue.

Figure 11 - Cuivre industriel 99,98 %. Tige de 9 mm de diamètre.
A droite : fusion avec l'enroulement inducteur a
A gauche : 6 passages de zone fondue avec l'enroulement inducteur b

4) Purification du cuivre de Haute Pureté par "zone fondue" verticale

a) *Un essai préliminaire* (23)a porté sur un barreau dont le diamètre avait été réduit à 5 mm par tournage (figure 10). Dix passages de zone fondue à 16 mm/h ont été effectués dans une atmosphère d'argon statique, préalablement purifié par passage lent sur de la tournure de zirconium à 800° C, puis sur des "getters" de sodium fraîchement vaporisé et déposé sous vide. Les mesures de résistivité électrique à basse température, sur des bandes de 30/100 mm d'épaisseur, ont montré que la purification du métal traité est effective sur la première moitié du lingot et que le bilan entre métal purifié et métal de queue est plus équilibré que dans le cas de la zone fondue en nacelle de graphite. Il était toutefois à craindre qu'il y ait eu des pollutions par le travail mécanique avant "zone fondue".

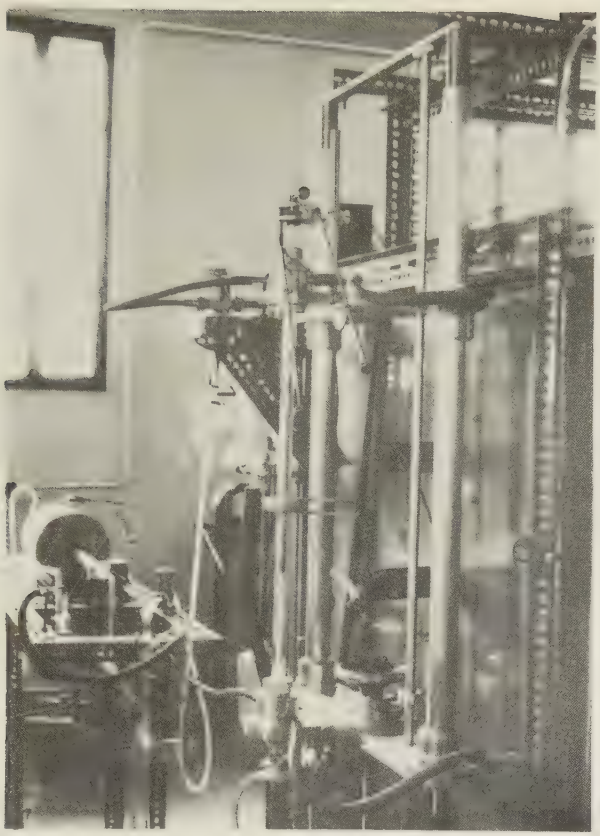


Figure 12 - Installation de purification du cuivre par la méthode de la zone fondue flottante.

b) *Purification en atmosphère d'argon (28) (lingot CuZFV5, figure 13).* Les conditions opératoires sont les suivantes : barreau de 9 mm, entre tiges-supports de fer, atmosphère d'argon statique en légère dépression et purifié comme précédemment, tube de verre pyrex, vitesse de passage 32 mm/h.

Après 10 passages, ρ_H accuse une valeur de $6,2 \cdot 10^{-4}$ sur la plus grande partie du lingot (figure 14). On ne constate pas de pollution des extrémités par les supports en fer. Les analyses par activation (tableau VII) confirment la purification en Ag, Au, Sb, Hg. La teneur en soufre est estimée < 3/100 ppm, teneur maximale, dosée par les neutrons rapides (l'activité due au P présent, non dosé, n'ayant pas été déduite).

c) *Purification en atmosphère réductrice hydrogène-argon (29) (lingot CuZFV8).*

Comme nous le verrons au chapitre II, de faibles traces d'oxygène peuvent diminuer la résistivité électrique à basse température. Pour éviter

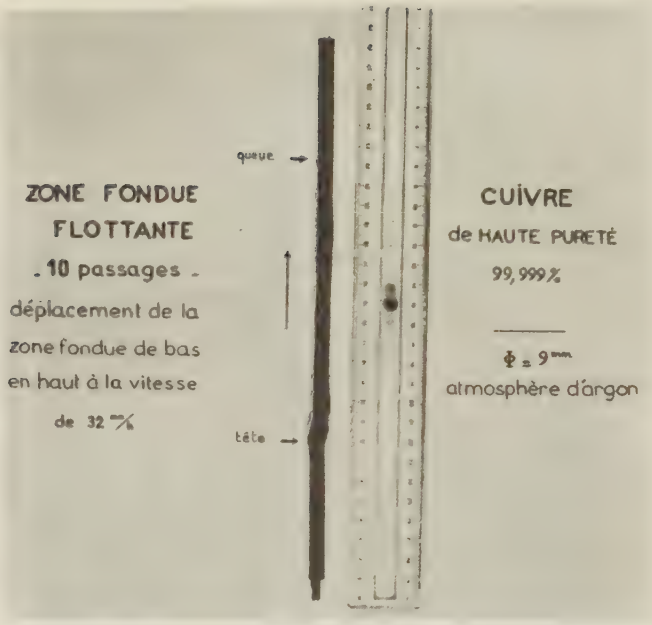


Figure 13 - Lingot de zone fondue verticale CuZFV5

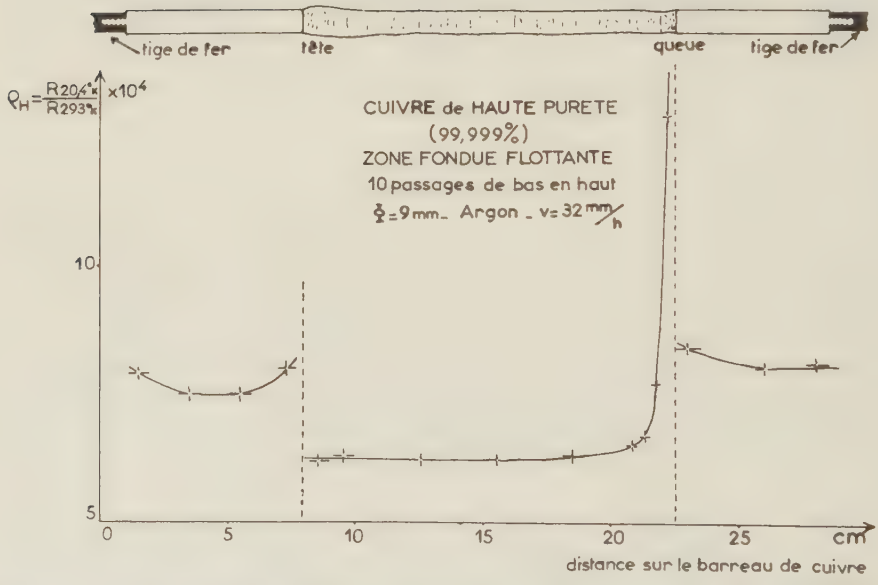


Figure 14 - Variation de la résistivité électrique relative ρ_H le long du lingot CuZFV. 5

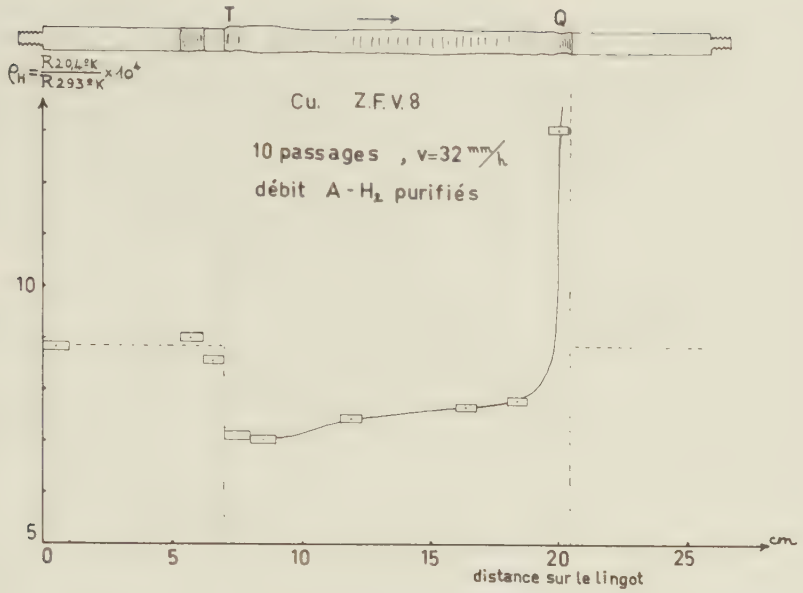


Figure 15 - Variation de la résistivité électrique relative le long du lingot de cuivre de zone fondue CuZFV8.

cet écueil sur le contrôle de la purification et obtenir en même temps une élimination plus complète des métalloïdes, nous avons effectué 10 passages de zone fondue dans les conditions précédentes, mais sous faible débit d'une atmosphère réductrice (80 % Ar - 20 % H_2). Les traces d'oxygène sont éliminées par réaction avec l'hydrogène au contact d'amiante platiné et de copeaux de cuivre portés au rouge naissant. Après séchage sur actigel et anhydride phosphorique, les gaz sont refroidis dans un mélange azote-oxygène liquides, tel que la pression partielle d'argon soit de l'ordre de 60 cm Hg.

La valeur de ρ_H obtenue en tête du lingot est de 7.10^{-4}, donc un peu plus élevée que sur le lingot ZFV5 (figure 15). Le gain de pureté est cependant analogue, puisque les tiges non fondues ont un ρ_H de $8,8.10^{-4}$ environ. Les résultats reçus sur l'analyse systématique de ce cuivre montrent une purification en As, Sb, Mn, Na, Zn, P (tableau VII). Les teneurs en Ag et Hg sont plus fortes que sur le lingot précédent. Le fer n'est pas éliminé et reste l'impureté principale du cuivre à l'échelle de 0,4 - 0,5 ppm. La teneur de 1 ppm annoncée en queue du lingot est contradictoire avec le sens de migration de cet élément ; ce dosage n'a pu être renouvelé. Le soufre, par contre, est réduit à une teneur <1/100 ppm et la présence de phosphore (0,01 - 0,03 ppm) gêne son dosage par les neutrons rapides.

d) *Purification sous courant d'argon purifié (lingot CuZFV11).*

En vue d'étudier plus particulièrement l'élimination du soufre, nous avons repris les traitements de zone fondue en soignant particulièrement la purification de l'atmosphère en cet élément et en évitant tout risque de pollution ultérieure. Nous avons opéré dans les conditions suivantes : débit d'argon U

(99,995 %) séché sur actigel et P_2O_5, purifié sur du calcium contenu dans des tubes de fer, à 600° et à 300° C. L'appareil est entièrement scellé, et comprend des robinets métalliques et des raccords souples en tombac pour éviter toute présence de caoutchouc. L'argon passe dans des pièges refroidis à -95° C à l'entrée et à la sortie de l'appareil de zone fondue. La tige de cuivre est retenue entre des baguettes d'alumine.

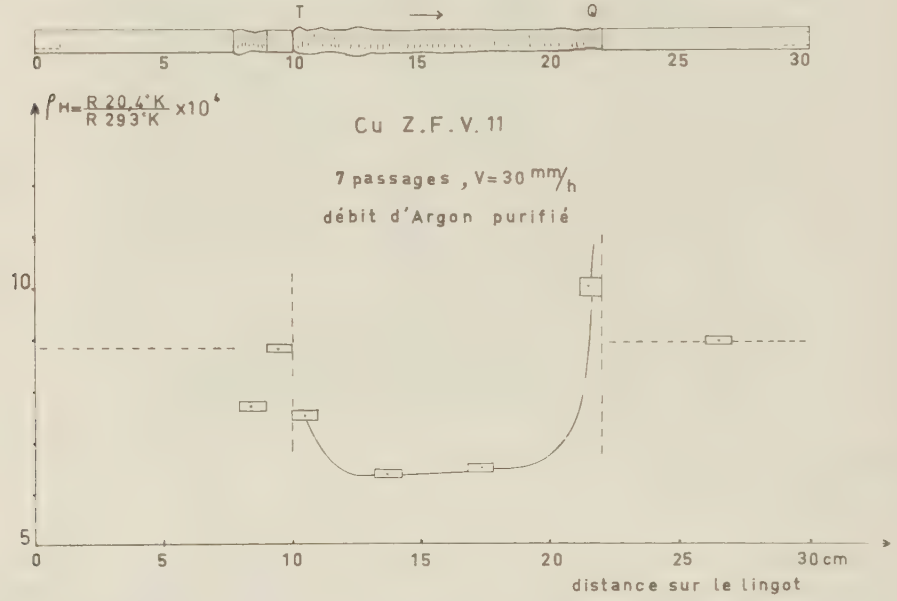


Figure 16 - Variation de la résistivité électrique relative le long du lingot de cuivre de zone fondue CuZFV11.

Après 7 passages de zone fondue, à la vitesse de 30 mm/h, la partie médiane du lingot a donné pour ρ_H les valeurs indiquées sur la figure 16, soit $6,5.10^{-4}$. La tête du lingot n'a pu être traitée que par deux passages, par suite de difficultés à la fusion. Le tableau VII indique les teneurs d'argent et d'antimoine que nous avons dosées en tête et en queue de lingot. Le dosage du soufre nous a montré que cet élément est à une teneur de 0,2 ppm sur le métal de départ et $<0,01$ ppm sur ce lingot. Il faudrait déduire de cette dernière valeur la contribution du phosphore dans le dosage par les neutrons rapides. Or la concentration de cette impureté n'a pas été déterminée.

e) *Essai de purification en atmosphère oxydante (lingot CuZFV12).*

Pour répondre au même but que précédemment (paragraphe d) nous voulions éliminer le soufre à l'état d'anhydride sulfureux. Nous avons oxydé le lingot superficiellement par chauffage sous mauvais vide avant chaque passage de zone fondue, et l'argon passait sur de l'oxyde Ag_2O dissocié à température peu élevée, avant d'entrer dans le tube de zone fondue. Le barreau de cuivre était maintenu entre deux tiges d'alumine et la vitesse de déplacement de la zone fondue était de 50 mm/h. Une partie du lingot n'a subi que 2 passages par suite de la mauvaise stabilité de la zone. Quatre passages seulement ont été effectués sur l'autre partie, car, en arrivant en queue de lingot, la zone fondue est tombée par suite d'une diminution de la tension

superficielle, due vraisemblablement à l'enrichissement de la queue en oxygène. En effet, on y observe par micrographie la présence d'oxydule.

Le dosage du soufre par irradiation aux neutrons rapides donne la valeur la plus faible que nous ayons obtenue, à savoir 0,004 ppm. Il y aurait lieu d'ailleurs de déduire de l'activité du précipité, celle correspondant à la présence éventuelle de phosphore dans le prélèvement (teneur non connue). On vérifie bien ainsi que l'oxygène est particulièrement favorable à l'élimination du soufre.

f) *Conclusions sur les essais de purification par "zone fondue flottante"*

Il résulte des divers essais de zone fondue verticale, que la teneur globale en impuretés dosées passe de 0,8-1 ppm sur le cuivre de Haute Pureté à 0,6-0,7 ppm sur le cuivre de zone fondue. La plupart des impuretés sont réduites à des teneurs $< 1/100$ ppm, à l'exception du fer que l'on compte à 0,5 ppm dans la concentration totale du cuivre de zone fondue (au lieu de 0,4 ppm sur le cuivre H.P.). Le soufre, qui était une des impuretés principales, est bien éliminé. Le tableau VIII donne les limites de détection des éléments non décelés. Sur les lingots de zone fondue, aucune sous-structure de solidification n'est visible ; cependant, on ne peut pas conclure que cet effet soit dû uniquement à une purification portant sur l'impureté, qui est responsable de la sous-structure observée après coulée continue sur le cuivre de Haute Pureté (hypothèse du carbone), car les conditions de solidification sont certainement très différentes dans l'un et l'autre cas. Des mesures de résistivité électrique à la température de l'hélium liquide (4,2° K) permettent de mieux différencier qu'à 20,4° K la purification obtenue par zone fondue (tableau IX). Ce tableau donne par ailleurs, à titre de comparaison, les résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide des différents cuivres que nous avons étudiés dans ce chapitre (cuivres de départ et cuivres de zone fondue).

TABLEAU VIII

Limites de détection des éléments non décelés (10^{-6})

Mo	= 0,01	U	= 2.10^{-3}
Bi	= 0,5	Hf	= 10^{-4}
K	= 0,05	In	= 5.10^{-2} à 10^{-3}
W	= 0,0002	Th	= 10^{-4}
Ga	= 0,001	Sc	= 5.10^{-4} à 10^{-5}
T.R.	= 10^{-2} à 10^{-4}	Rb	= 10^{-3}
Zr	= 0,05 à 0,001	Cs	= 10^{-3} à 10^{-4}
Te	= 5.10^{-4}	Ni	= 2 à 3
		Co	= 0,06

TABLEAU IX

Résistivités électriques à 20,4° K et à 4,2° K de cuivres de différentes puretés (fils de 1mm de diamètre, recuits à 500°C sous vide de 10^{-5} mm Hg)

Cuivres	$\frac{R\ 20,4°\ K}{R\ 294°\ K}$ à 1 % près	$\frac{R\ 4,2°\ K}{R\ 294°\ K}$ à 1 % près
O.F.H.C.	70.10^{-4}	
Z.F.3 (24-25 cm tête)	49.10^{-4}	
Double électrolyse	29.10^{-4}	
Haute Pureté (99,999 %)	$9,5.10^{-4}$	$4,50.10^{-4}$
Z.F.V.5 (9,1-10 cm)	$6,3.10^{-4}$	$1,95.10^{-4}$
Z.F.V.8 (8,1-9,2 cm)	$7,3.10^{-4}$	$2,65.10^{-4}$

TABLEAU IV

Teneurs en impuretés du cuivre O.F.H.C., du cuivre de zone fondue ZF3 et du cuivre de double électrolyse (en ppm)

Elément	O.F.H.C	ZF3 (0-1 cm de la tête)	ZF3 (13-14 cm de la tête)	ZF3 queue	Double électro-lyse
Arsenic	1,1		0,04		
Antimoine	7 à 8	< 0,0001	0,0007	1,3	0,01
Argent	9 - 10	0,8	2	32	6 - 7
Or	0,03		0,003		≤ 0,0001
Mercure	0,07	0,03	0,10	0,11	
Fer	2,7-2,9		2,9		0,4
Chrome	0,04	< 0,008			0,005 0,009
Manganèse	0,05 0,06		0,04		
Zinc	< 0,05		< 0,05		
Soufre	~ 5	~ 0,3 *	~ 0,4 *	~ 4,5	~ 1,5 *
Sélénium	0,09		< 0,001		
Phosphore	0,98		< 0,01	0,31	0,42
Conc. totale	26 à 28		≃ 5		

* Dosages effectués par les neutrons rapides.

TABLEAU VII

Teneurs en impuretés du cuivre de Haute Pureté et des cuivres de zone fondue verticale (en ppm)

Elément	CuH.P. ASARCO	Z.F.V.5 (9 - 10 cm)	Z.F.V.8 (7 - 8 cm)	Z.F.V.8 queue	Z.F.V.11 (13 - 14 cm)	Z.F.V.11 queue
Arsenic	0,0008 0,0006		$< 10^{-4}$			
Antimoine	0,01 0,025	0,005	$< 10^{-4}$	0,08	0,002	0,5 0,3
Argent	0,10 0,04	0,003	0,02 0,01	0,05	0,01	0,4
Or	0,0008	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$			
Mercure	0,05	0,006	0,04	0,06		
Sodium	0,04 0,02		$< 10^{-3}$			
Zinc	0,2 0,1		< 0,05			
Fer	0,4		0,5	~ 1		
Chrome	0,004	0,003 0,002	0,002			
Manganèse	0,0001		$< 10^{-4}$			
Sélénium	$< 10^{-3}$		$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$		
Soufre*	0,2 0,17	< 0,03**	< 1/100		< 0,01**	
Phosphore	0,07		0,03 0,01			
Conc. totale.	0,8 à 1,1		0,6 à 0,7			

* Dosages effectués par les neutrons rapides.

** Limite supérieure admise, car il y aurait lieu de déduire de l'activité du précipité celle correspondant à la présence éventuelle de phosphore dans l'échantillon (teneur non connue).

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE A BASSE TEMPÉRATURE DES CUIVRES DE DIFFÉRENTES PURETÉS

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que la résistivité électrique à basse température permet de contrôler la purification obtenue sur divers lingots de zone fondue. Ces mesures étaient effectuées sur des fils recuits à 500° C sous vide de 10^{-5} mm Hg environ. Cependant, ces traitements thermiques à des températures relativement basses permettraient la précipitation d'impuretés de faible solubilité dans le cuivre et par suite supprimeraient leur rôle de centres de diffusion des électrons. Aussi, leur élimination par la "zone fondue" pourrait-elle échapper dans ces conditions au contrôle de la résistivité électrique.

Il y a lieu par ailleurs de déterminer l'influence mutuelle de certaines impuretés, en particulier de l'oxygène sur les éléments oxydables, qui peuvent dès lors ne plus avoir d'action sur la résistivité éléctrique.

Le présent chapitre est donc l'étude de l'évolution de la résistivité électrique à basse température de cuivres de différentes puretés, en fonction des divers traitements thermiques que nous allons décrire ci-dessous.

I - TRAITEMENTS THERMIQUES

1) Recuit sous vide voisin de 10^{-5} mm Hg

Les fils décapés, de 1 mm de diamètre, sont recuits pendant 15 heures environ sous un vide de 2 à 3.10^{-5} mm Hg, obtenu par une pompe à diffusion d'huile de silicone, amorcée sous le vide primaire de 10^{-2} mm Hg donné par une pompe à palettes. Les fils sont placés dans un tube de silice transparente. Au début des recuits, un dégazage du tube occasionne une remontée de pression temporaire vers 10^{-4} mm Hg. Un piège à azote liquide permet de condenser en un point de l'appareil les vapeurs d'huile se propageant vers l'enceinte de recuit. Les fils subissent des recuits cumulatifs à des températures variées entre 500° et 1 050° C. Le refroidissement peut s'effectuer, soit dans le four, qui atteint en un temps relativement court la zone de température de 500° C, soit à l'air, ce qui donne des valeurs de résistivité quelque peu plus élevées, dans le cas où des impuretés entrent en solution solide. Ces recuits permettent aussi l'élimination de certaines impuretés à haute température.

2) Recuit sous hydrogène

Après un léger décapage, le fil de mesure est disposé dans un tube de silice transparente de 3 à 4 mm de diamètre, qui est enfourné dans un tube de silice opaque, dont la partie médiane peut être portée à une température

comprise entre 500 et 1 000° C par un four à résistance. La montée en température est assez lente et varie de 1 à 2 heures suivant la température à atteindre. Le refroidissement de l'échantillon se fait dans le four pendant 12 heures environ, la disposition de l'appareil ne permettant pas le refroidissement du tube à l'air. L'hydrogène est préparé par électrolyse d'une solution de soude. Après barbottage dans un flacon d'acide sulfurique et circulation sur de la potasse en pastilles, il passe sur du cuivre et sur de l'amiante platiné portés au rouge pour transformer les traces d'oxygène en vapeur d'eau par réaction catalysée. Il est ensuite séché sur de l'actigel et de l'anhydride phosphorique avant de pénétrer dans le tube de recuit, où son débit est contrôlé par un compte-bulles à huile de silicone à raison d'une bulle toutes les deux secondes environ. Ces recuits permettent la mise en solution d'impuretés et l'élimination de certaines d'entre elles par combinaison avec l'hydrogène (oxygène, soufre).

3) Recuit oxydant et recuit réducteur

Le recuit d'un fil de cuivre sous un vide de l'ordre de 7 à 8.10^{-2} mm Hg à des températures de 600 à 850° C (recuit oxydant) permet d'obtenir une valeur de résistivité électrique à basse température inférieure à celle d'un fil identique recuit sous bon vide. L'échantillon est recouvert d'une fine couche d'oxyde, qu'il convient d'éliminer pour assurer de bons contacts sur l'appareil de mesure de résistivité. Une valeur limite de ρ_H est atteinte très rapidement en quelques heures de recuit à 800 ou 850° C et la chute de résistivité est variable suivant la pureté du cuivre considéré. Divers chercheurs avaient déjà montré que la résistivité résiduelle de monocristaux diminuait considérablement par recuit à 700° C sous une pression de 30 μ d'air (30). Smart, Smith et Phillips (3) ont noté une influence favorable de l'oxygène sur la résistivité électrique à 20° C du cuivre contenant des traces de fer.

Inversement, si le fil précédemment oxydé est décapé et recuit à 1 000° C sur une sole de graphite sous un vide de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg (recuit réducteur), la résistivité électrique relative ρ_H augmente et reprend une valeur proche de la valeur initiale, obtenue par recuit sous vide poussé (30).

Le cuivre étant un métal de faible affinité pour l'oxygène, certaines impuretés pourront être oxydées facilement. Cependant un métal, dont l'énergie libre d'oxydation est inférieure à celle du cuivre, aura une affinité pour l'oxygène encore plus faible, lorsqu'il sera dissous à l'état de trace dans le cuivre. Ainsi l'or, l'argent, le sélénium et le tellure ne seront pas oxydés pendant l'oxydation du cuivre. Par contre, un métal M, dont l'énergie libre standard d'oxydation ΔG°_M est supérieure à celle du cuivre, pourra avoir une affinité pour l'oxygène quelque peu diminuée en étant dissous, mais encore supérieure à celle du cuivre pour l'oxygène. L'énergie libre d'oxydation de l'impureté, $\Delta G_{M\,[Cu]}$, à une température T, correspondant à la réaction :

$$2\ M_{[Cu]} + O_2 \rightleftarrows 2\ MO$$

s'exprimera sous la forme :

$$\Delta G_{M\,[Cu]} = \Delta G^\circ_M - RT \log_e a^2_M$$

en tenant compte de l'activité a_M de l'impureté dissoute dans le cuivre et en supposant que l'oxyde formé corresponde à une phase pure ($a_{MO} = 1$). Nous admettons ici pour simplifier, que la pression initiale d'oxygène est de 1 atmosphère et que le cuivre est saturé en cet élément. Pour une activité déterminée de l'impureté M, son potentiel d'oxydation sera égal à celui du cuivre.

Il y a donc une teneur minimale, au-dessus de laquelle seule l'impureté peut s'oxyder dans le cuivre. Par des calculs thermodynamiques, Hess et Pawlek (31) ont montré que les concentrations minimales de Fe et P, pour une oxydation du cuivre à 875°C, sont de l'ordre de 10^{-6} at % Fe et 10^{-23} at % P. Expérimentalement, on a observé que les impuretés Sn, Zn, Co, Cr, Si, Al forment des oxydes stables insolubles (32). Par contre, l'arsenic à des teneurs inférieures à 0,05 % ne s'oxyde pas (6). Le seuil d'oxydation du nickel se situerait aux environs de 0,3 % (33). L'antimoine, à des teneurs inférieures à 20 ppm, peut s'oxyder entre 500 et 700° C, mais son oxyde est instable à plus haute température ; pratiquement vers 800° C, on peut considérer qu'il reste en solution solide (5). Smart et Smith n'ont pas observé l'influence de l'oxygène entre 300 et 800° C sur des teneurs en soufre de 3 à 100 ppm (6).

Toutefois, étant donnée l'extrême pureté des cuivres que nous avons étudiés, certains chercheurs (30) pensent que la diminution de résistivité résiduelle du cuivre ne serait pas due à la précipitation d'impuretés à l'état d'oxyde, mais simplement à une diminution de leur section efficace de diffraction des électrons par oxydation (en particulier, du fer). D'autre part, pour expliquer les variations de solubilité de l'oxygène dans un métal en fonction de sa pureté, J. Bénard (34) suggère l'idée plus générale d'un effet "getter" en phase homogène, par création de couples stables entre l'oxygène et les impuretés de haute affinité pour cet élément, et suppose la résersibilité du couplage dans le cas des impuretés de faible affinité pour interpréter la variation de la solubilité de l'oxygène avec la température.

Pratiquement, les recuits oxydants à 800° C sous un vide de 7 à 8.10^{-2} mmHg nous permettront de distinguer, d'après les valeurs de ρ_H obtenues, la proportion des impuretés oxydables et non oxydables à cette température dans les cuivres de différentes puretés. Nous avons supposé que la saturation en oxygène était réalisée dans tous les cas et que la neutralisation de l'impureté est complète, en observant une valeur constante de ρ_H en fonction du temps de recuit. Il y a lieu de remarquer que l'oxydation n'entraîne pas une migration des impuretés vers la couche d'oxyde, car, après un décapage d'une certaine épaisseur de métal, un recuit réducteur redonne au cuivre une résistivité électrique à basse température proche de celle obtenue avant oxydation. Le recuit réducteur provoque la désoxydation des impuretés et leur permet d'agir de nouveau comme centres de diffusion des électrons de conductibilité. Nous verrons toutefois que, si l'augmentation de résistivité est importante lors d'un premier recuit de quelques heures et peut être attribuée à une réduction d'impuretés oxydées, il est par contre probable que les variations de résistivité observées lors de recuits ultérieurs soient dues à la pollution des échantillons.

II - CUIVRE DE HAUTE PURETE ET CUIVRE DE ZONE FONDUE VERTICALE

1) Recuits sous vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg

Nous avons tout d'abord effectué des recuits cumulatifs de 4 heures entre 500 et 1 000° C, sous vide, sur des fils provenant de cuivre de Haute Pureté (99,999 %), brut de fabrication, ou fondu en nacelle de graphite sous atmosphère d'argon purifié. Les variations de la résistivité relative ρ_H en fonction des températures de recuits sont données sur la figure 17, où l'on peut aussi les comparer à celles du cuivre de zone fondue verticale ZFV11. La valeur de ρ_H du cuivre, brut de fabrication, décroît entre 500 et 800° C et augmente aux températures supérieures. Cette diminution peut être due au départ de

traces d'hydrogène pendant les recuits sous vide, puisque ce métal a été fondu sous hydrogène, puis maintenu sous atmosphère d'azote pendant la coulée continue pour éliminer la plus grande partie de l'hydrogène dissous. Nous avons constaté parallèlement que les microporosités, observées sur la section d'un rondin brut de coulée, disparaissent après un recuit de 15 heures à 800° C sous vide.

Le cuivre fondu en nacelle de graphite a une résistivité relative quelque peu supérieure à celle du métal brut, ce qui conduit à penser à une pollution par le creuset. Ce cuivre ne présente pas de diminution de ρ_H entre 500 et 800° C, ce qui serait conforme à un départ d'hydrogène à la fusion.

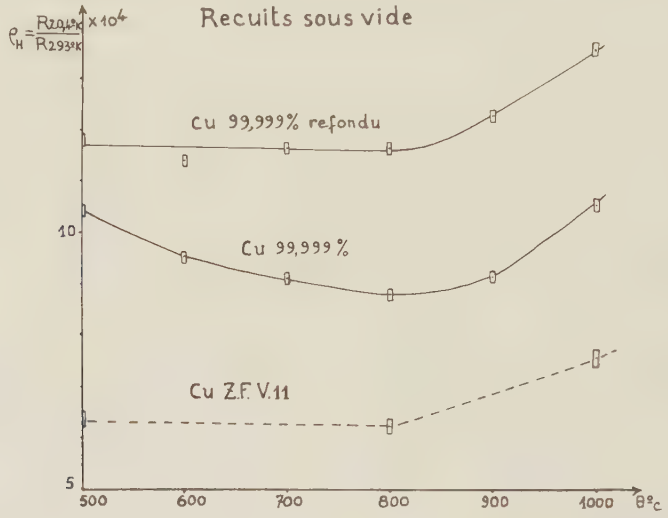


Figure 17 - Variation de la résistivité électrique relative ρ_H en fonction de la température des recuits isochrones.

Le cuivre de zone fondue verticale a un comportement identique au cuivre fondu au contact du graphite. Sa résistivité plus faible peut être attribuée à la purification obtenue par "zone fondue", mais il n'est pas interdit de penser à priori que des traces d'oxygène aient pu contribuer aussi à cet effet.

L'augmentation de résistivité relative par recuits à haute température, observée sur les trois échantillons, correspond à notre avis à une pollution plutôt qu'à une réduction d'impuretés oxydées, puisqu'elle se produit sur le cuivre fondu en creuset de graphite sous atmosphère neutre et que nous l'avons encore observée sur du cuivre fondu de façon identique mais sous vide poussé.

2) Recuits oxydants et recuits réducteurs

a) *cas du cuivre ZFV8* . On pourrait craindre que des traces éventuelles d'oxygène en cours de zone fondue ne diminuent la résistivité relative du cuivre et, par suite, nous induisent en erreur sur la purification effectivement obtenue. Par exemple, en admettant des traces d'oxygène dans l'atmosphère de

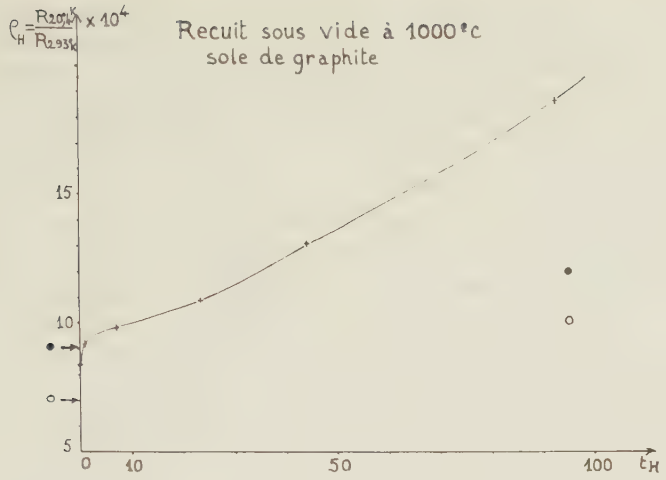


Figure 18 - Variation de la résistivité électrique relative ρ_H du cuivre de Haute Pureté en fonction du temps de recuit à 1 000° C, sous vide, en présence de graphite (recuit réducteur).

fusion, Porbansky (35) a tiré d'un bain fondu des monocristaux de cuivre ayant des rapports de résistances $R_{273°K}/R_{4,2°K}$ compris entre 4 000 et 8 000, supérieurs à ceux du cuivre de Haute Pureté d'origine (2 000). Pour éviter ces interactions, nous avons préparé un lingot (ZFV8) sous atmosphère réductrice, en faisant circuler lentement un courant d'argon et d'hydrogène pendant la fusion de zone. Le fait d'observer des résistivités légèrement plus élevées sur ce lingot que sur le précédent (ZFV11) nous incite à croire à l'influence de l'atmosphère réductrice (voir figures 15 et 16). Les recuits réducteurs donnent pourtant des résistivités relatives plus élevées et traduisent donc la présence de traces d'oxygène sur le cuivre étudié. Cependant une étude des variations de ρ_H sur un fil de cuivre de Haute Pureté en fonction du temps de recuit fait apparaître, après une augmentation relativement importante de la résistivité par le premier et le second recuits, une évolution régulière ne permettant pas d'atteindre de valeur constante et faisant penser plutôt à une pollution de l'échantillon (figure 18). Ce phénomène parasite empêche de déterminer avec précision la contribution, sur la résistivité, de la réduction des impuretés oxydées. Il semble bien que le fait de pratiquer plusieurs recuits et mesures soit préjudiciable à l'échantillon, car, pour un même nombre d'heures de recuit, la résistivité est nettement inférieure quand un seul traitement thermique est réalisé. C'est ce que montrent les valeurs obtenues après 100 heures de recuit consécutives sur les fils provenant du barreau non fondu (0-1 cm, $\rho_H = 11,9.10^{-4}$, point ●) et du cuivre ZFV8 (8,1-9,2 cm, $\rho_H = 10.10^{-4}$, point 0), qui indiquent en outre la plus grande pureté de ce dernier (figure 18). Des dosages de soufre et de silicium* ne permettent pas de conclure actuellement à des pollutions en ces éléments.

---

* Madame Deyris, Communication personnelle

Cependant, les recuits oxydants conduisent à un abaissement de la résistivité relative et confirment la plus grande pureté du cuivre de zone fondue : $\rho_H = 7,6.10^{-4}$ sur la tige non fondue (6,2-7 cm) et $\rho_H = 5,6.10^{-4}$ sur le cuivre ZFV8 (7-8 cm). Par suite, les différences entre les valeurs de ρ_H du cuivre ZFV8 et du métal d'origine ne sont pas dues à une introduction éventuelle d'oxygène en cours du traitement de zone fondue, mais principalement à un effet de pureté (figure 15).

b) *cas du cuivre ZFV5.* De la même façon, la résistivité relative du cuivre de zone fondue verticale préparé sous argon (ZFV5) est inférieure à celle du métal d'origine (figure 14). Par contre, elle augmente après un recuit réducteur de 16 h sur du graphite à 1 000° C sous vide. Il en va de même pour le cuivre provenant des parties non fondues du barreau, entre lesquelles la fusion de zone a été effectuée. Les valeurs de ρ_H ainsi obtenues mettent donc en évidence la présence de traces d'oxygène, mais montrent encore la plus grande pureté du cuivre de zone fondue (tableau X). Par recuits oxydants, les valeurs de ρ_H diminuent encore et le cuivre de zone fondue apparaît là aussi comme le plus pur. Comme le fer en est la principale impureté oxydable, on peut attribuer pratiquement cette chute de ρ_H à son oxydation. Il en résulte que, s'il y a eu introduction d'oxygène dans le métal en cours de traitement de "zone fondue", celle-ci doit être extrêmement faible pour ne pas avoir totalement réagi avec le fer et les valeurs de ρ_H obtenues après zone fondue sur le cuivre ZFV5 traduisent bien un effet de purification (figure 14).

TABLEAU X

Evolution de la résistivité électrique relative ρ_H du cuivre ZFV5 en fonction de divers recuits

Prélèvements effectués en diverses positions sur le lingot*		Recuit à 500° C	Recuit oxydant 800° C	Recuit réducteur 1 000° C
Tige Cu H.P. non fondue	3 à 4 cm	$7,5.10^{-4}$		$8,9.10^{-4}$
	7 à 8 cm	$8,0.10^{-4}$	$6,8.10^{-4}$	
ZFV5	9 à 10 cm	$6,3.10^{-4}$	$5,0.10^{-4}$	
	18 à 19 cm	$6,2.10^{-4}$		$7,6.10^{-4}$

3) Validité des mesures de résistivité électrique à basse température

Des considérations précédentes, il ressort que le classement des cuivres par ordre de pureté suivant leur résistivité relative reste valable d'un point de vue qualitatif, quand les fils de mesures subissent les différents types de recuits envisagés. Les incertitudes sur la valeur absolue de la résistivité, qu'entraîne la présence éventuelle d'oxygène, nécessitent ces divers recuits et par suite rendent la méthode moins pratique. Par ailleurs, les pollutions mal définies, rencontrées à haute température, ne sont pas favorables à une

---

* Les prélèvements ont subi à l'état massif un recuit à 800° C de 15 heures sous vide de 10^{-5} mm Hg environ, avant d'être tréfilés.

détermination précise de la pureté. Par conséquent, il était indispensable de confirmer les mesures de résistivité en dosant les impuretés par analyse par radioactivation. Nous avons vu d'autre part (chapitre I) l'intérêt de rechercher directement par analyse les impuretés ayant une faible influence sur la résistivité électrique, quand elles risquent d'être masquées par des impuretés ayant un fort coefficient d'action sur cette propriété, et migrant très mal par "zone fondue".

III - CUIVRE O.F.H.C. PURIFIE PAR "ZONE FONDUE" ET PAR ELECTROLYSE. COMPARAISON AVEC LE METAL D'ORIGINE

1) Recuits sous hydrogène

Les valeurs de la résistivité électrique relative ρ_H du cuivre O.F.H.C., recuit sous hydrogène entre 700 et 950° C, étaient tellement dispersées que nous avons été conduit à étudier son évolution en fonction du temps au cours de recuits isothermes. Un recuit préliminaire des fils à 820° C sous vide permet de mettre les impuretés en solution solide. Toutefois, aucune trempe n'ayant été pratiquée, une certaine précipitation peut avoir eu lieu au cours du refroidissement effectué en quelques heures dans le four. Les fils sont alors recuits sous hydrogène pendant des temps croissants, suivant les conditions décrites précédemment (paragraphe I, 2). La durée du recuit considérée est relative au temps de maintien à la température désirée. On obtient alors une famille de courbes isothermes représentant l'évolution de la résistivité électrique relative ρ_H en fonction du temps de recuit. Après une chute rapide pour les premiers recuits de courtes durées, les courbes présentent ensuite une allure exponentielle, qui nous a conduit à tracer la variation de résistivité sous forme logarthmique

$$\log (\rho - \rho_f) = f(t)$$

où ρ est la valeur du rapport $\rho_H = \frac{R_{20,4^\circ K}}{R_{293^\circ K}}$ au temps t du recuit et ρ_f la valeur constante de ce rapport, obtenue après un temps très long de recuit, correspondant à l'élimination complète des impuretés. La figure 19 présente la famille de droites obtenues (jusqu'à 80 heures de recuit). La pente constante observée tout au long d'un recuit isotherme nous montre qu'il s'agit de l'élimination d'une seule impureté. La variation non linéaire relative aux faibles valeurs de t peut correspondre à une élimination rapide de quelques traces d'impuretés de nature différente (oxygène) et à l'établissement du processus de purification suivant une loi exponentielle simple. On peut remarquer qu'entre 700 et 820° C la purification par l'hydrogène se fait suivant un processus très lent, peu influencé par la température, alors qu'elle est rapide et fortement influencée par la température entre 820 et 950° C.

La chute totale de résistivité peut être attribuée à l'élimination de 5 ppm de soufre, trouvés par ailleurs par analyse. Nous avons vérifié que la teneur en soufre du cuivre O.F.H.C. recuit sous hydrogène est réduite à la limite de détection de la méthode d'analyse par réaction (n, γ).

La pente des droites considérées ci-dessus caractérise le processus de purification du cuivre aux températures correspondantes. La variation du logarithme de la pente (en valeur absolue) en fonction de l'inverse de la température absolue permet de déterminer l'énergie d'activation du processus. En fait, on trouve deux énergies d'activation. La première, entre 820° C et

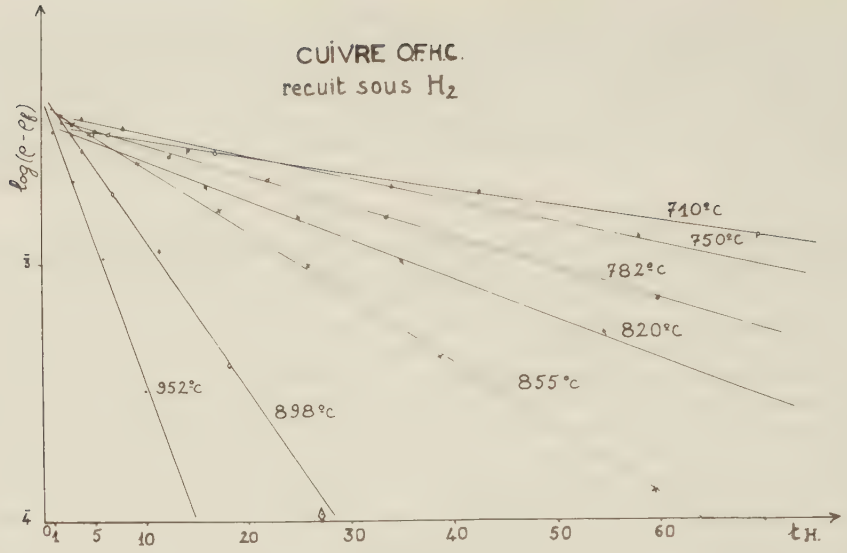


Figure 19 - Recuits sous hydrogène. Evolution de l'excès de résistivité électrique en fonction du temps de recuit.

950° C, a une valeur de 41 kcal/atg. Elle peut correspondre à l'énergie d'activation de la diffusion en volume du soufre vers la surface de l'échantillon pour établir une couche monoatomique d'adsorption chimique de soufre, dont l'existence a été établie par J. Bénard et J. Oudar (36) (37). Celle-ci serait alors éliminée par l'atmosphère désulfurante avec une vitesse compatible avec la diffusion du soufre. La seconde de 17 kcal/atg, observée entre 700 et 820° C, peut correspondre à la diffusion intergranulaire du soufre ou à la perméabilité P de l'hydrogène dans le cuivre, celui-ci pénétrant dans le métal pour réagir sur le soufre suivant un processus de "désulfuration interne". Cette dernière valeur correspond à celle de la perméabilité de l'hydrogène, mesurée directement par Smithells et Ransley (16,6 kcal/atg) (38). Elle est aussi voisine de la somme des énergies d'activation de la diffusion (9,2 kcal/atg) et de la solubilité (8,6 kcal/atg) de l'hydrogène dans le cuivre (39), d'après la définition de la perméabilité (perméabilité = coefficient de diffusion x solubilité).

Craignant d'avoir, d'autre part, une interférence possible avec des traces d'oxygène éventuelles, bien que le métal soit annoncé exempt de cet élément, nous avons fait quelques recuits identiques sur du cuivre O.F.H.C., fondu 30 minutes en creuset de graphite sous vide poussé, ainsi que sur du cuivre de double électrolyse fondu dans les mêmes conditions. On sait que cette fusion réductrice élimine l'oxygène. Les teneurs en soufre des échantillons étudiés étaient respectivement de l'ordre de 6 et 1,5 ppm. Nous avons alors trouvé des pentes identiques pour des recuits sous hydrogène effectués aux mêmes températures que dans le cas du cuivre O.F.H.C.

2) Recuits sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg

Le cuivre O.F.H.C. présente une mise en solution d'impuretés par recuits sous vide entre 500 et 800° C, décelable par l'augmentation de la

résistivité électrique à basse température. Au-dessus de 850° environ, celle-ci diminue en fonction du temps de recuit. Nous avons fait, comme précédemment, une étude cinétique de la décroissance de ρ_H en fonction du temps, à différentes températures. Les fils de 1 mm de diamètre sont portés au préalable à 850° sous vide pendant 3 h pour mettre les impuretés en solution. Le tube de recuit subit un refroidissement à l'air pour éviter toute précipitation des impuretés. Chaque fil est ensuite recuit sous vide à une température déterminée entre 950 et 1 050° C. Le four annulaire, maintenu à la température désirée, est glissé autour du tube de recuit contenant l'échantillon sous vide. On attend que la mise en température du four soit de nouveau réalisée pour noter le début du recuit. La fin de celui-ci est marquée par le refroidissement du tube à l'air. L'évolution de la résistivité électrique à basse température peut s'observer sur la figure 20. Chaque courbe isotherme se transforme en une droite dans la représentation

$$\log (\rho - \rho_f) = f(t)$$

comme dans le cas des recuits sous hydrogène. Il s'agit donc de l'élimination d'une seule impureté. La chute de résistivité, obtenue après un temps de recuit suffisamment long, peut être attribuée à l'élimination de 7 ppm de soufre. Nous avons vérifié par analyse radioactive, que la teneur initiale d'un échantillon de cuivre O.F.H.C. à 5 ppm de soufre devenait insignifiante après un recuit identique sous vide. J. Oudar avait déjà observé à l'aide de soufre radioactif que cet élément, dissous dans le cuivre, peut s'éliminer par recuit sous vide à haute température (40). En portant le logarithme de la pente des

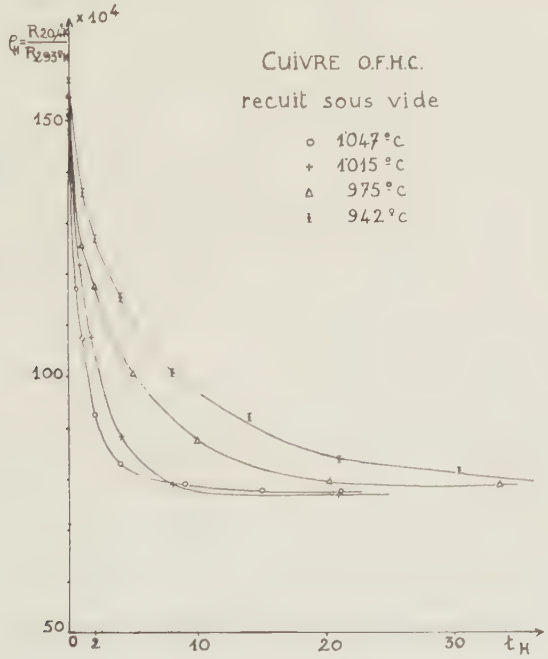


Figure 20 - Evolution de la résistivité électrique relative ρ_H du cuivre O.F.H.C. par recuits sous vide à hautes températures en fonction du temps.

droites en fonction de l'inverse de la température absolue des recuits, on obtient une droite dont la pente permet d'atteindre l'énergie d'activation du processus de purification. Nous avons trouvé une valeur de 49 kcal/atg, voisine de celle déjà obtenue par recuits sous hydrogène. On peut donc penser que l'élimination du soufre est régie par sa diffusion vers la surface de l'échantillon, où la vaporisation du cuivre détruirait la couche d'adsorption chimique de soufre.

Si la variation de ρ_H avec le temps de recuit à une température donnée est sous la dépendance de la diffusion du soufre vers la surface, on peut rapprocher la relation expérimentale trouvée de celle établie théoriquement (41) pour la diffusion d'une impureté hors d'un cylindre de longueur infinie et de rayon r_o, au-delà d'un temps t suffisamment grand :

$$\log (\bar{c} - c_f) = k - \frac{t}{2,3\,\tau}$$

en désignant par $\bar{c}$ la concentration moyenne de l'impureté au temps t et par c_f sa concentration finale, avec

$$\tau = \frac{r_o^2}{(2,405)^2\ D}$$

La pente de la droite ainsi définie $(-1/2,3\,\tau)$ permet d'atteindre le coefficient de diffusion D de l'impureté à la température considérée. Si l'on suppose que la valeur de ρ_H au temps t du recuit est une fonction linéaire de la teneur résiduelle en soufre, le coefficient de diffusion de cette impureté à 950° C serait de l'ordre de 3.10^{-8} cm^2/s d'après les recuits sous hydrogène et de $1,5.10^{-8}$ cm^2/s d'après les recuits sous vide.

Il s'avère donc que le soufre peut s'éliminer du cuivre, aussi bien par recuit sous vide que par recuit sous hydrogène. Nous avons vérifié effectivement que la résistivité relative d'un fil de cuivre O.F.H.C., recuit à haute température sous vide, ne varie pratiquement plus ultérieurement par recuit sous H_2 à la même température (figure 21), si ce n'est par suite d'une légère pollution vraisemblable qui s'accentue avec le temps. Inversement, un fil, recuit préalablement sous hydrogène jusqu'à atteindre une valeur de ρ_H constante, ne présente plus lors d'un recuit sous vide les phénomènes de mise en solution importants qui étaient dûs au soufre. On note simplement une élévation de ρ_H due vraisemblablement à la solubilité accrue de quelques autres impuretés (figure 22).

Nous voyons donc que le cuivre O.F.H.C. est le siège de nombreuses variations de résistivité électrique à basse température, dues à la présence d'impuretés, essentiellement de soufre. Ces phénomènes se rencontrent encore d'une façon atténuée sur le cuivre de double électrolyse, qui contient 1,5 ppmS. Par contre, ils ne s'observent plus sur le cuivre de zone fondue (CuZF3), dont la résistivité relative ne varie pratiquement plus entre 500 et 1 000° C par recuits sous vide ou sous hydrogène (15), à l'exception d'une légère remontée due vraisemblablement à une faible pollution au-dessus de 950° C. Ce caractère particulier du cuivre de zone fondue est dû à sa très faible teneur en soufre (~ 0,3 ppmS). La figure 23 donne l'évolution de la résistivité relative du cuivre O.F.H.C. et du cuivre de zone fondue par des recuits sous vide ou sous hydrogène. Pour le cuivre O.F.H.C., les valeurs de ρ_H relatives aux recuits sous vide au-dessus de 850°C sont les valeurs atteintes après l'élimination du soufre ; de même, celles relatives aux recuits sous

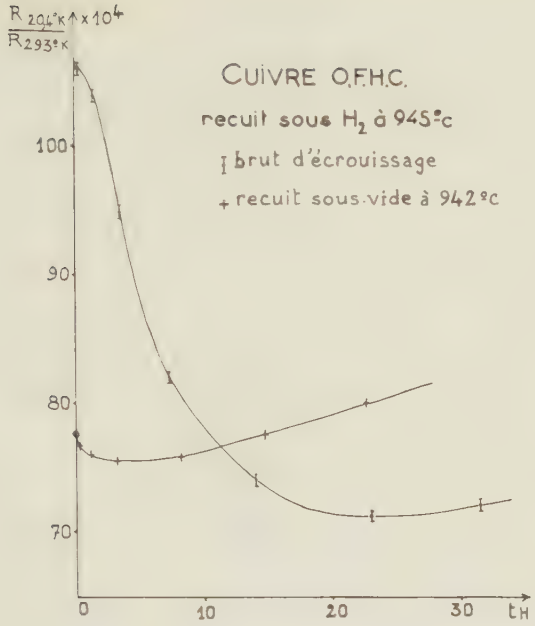


Figure 21 - Cuivre O.F.H.C., recuit sous hydrogène.
I brut d'écrouissage.
+ recuit au préalable sous vide.

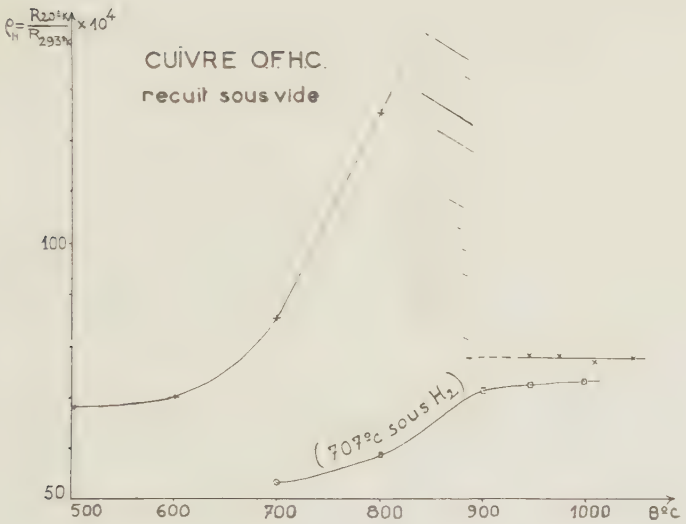


Figure 22 - Cuivre O.F.H.C. recuit sous vide, directement après écrouissage, ou après un recuit préalable à 707° C sous hydrogène

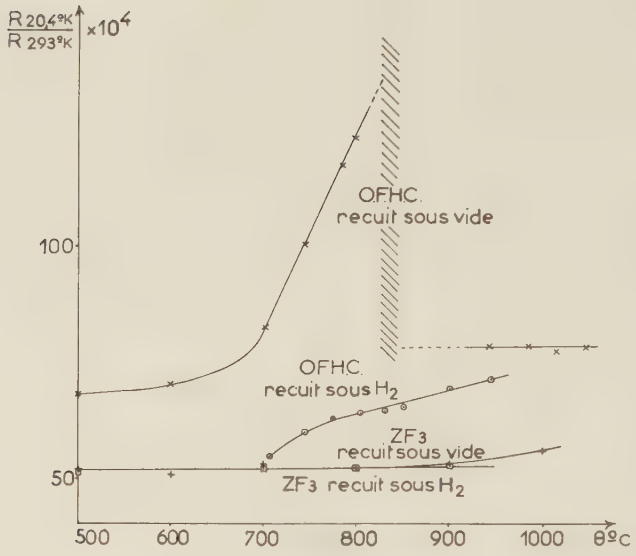


Figure 23 - Recuits sous vide et sous hydrogène du cuivre O.F.H.C. et du cuivre de zone fondue ZF3.

hydrogène correspondent aux paliers obtenus après un temps très long de purification. Précisons que le cuivre obtenu en queue du lingot de zone fondue CuZF3 présente les caractères du cuivre O.F.H.C., c'est-à-dire, mise en solution d'impuretés, puis purification sous vide à haute température (teneur en soufre de 5 ppm). De même, le cuivre obtenu en queue du lingot CuZFV5 a un comportement tout à fait analogue par recuit sous hydrogène. D'après les valeurs de ρ_H, on peut estimer que le soufre drainé en queue de ce barreau pourrait être à une teneur de l'ordre de 2 ppm. Par contre, la queue du barreau ZFV8 ne semble pas contenir de soufre, car aucune évolution de ρ_H n'est constatée par recuit sous H_2. On peut penser que l'hydrogène admis en cours de zone fondue a entraîné dans l'atmosphère les traces de soufre présentes dans le métal.

3) Recuits oxydants et recuits réducteurs

La chute de résistivité relative du cuivre O.F.H.C., recuit sous vide à haute température, nous a permis de suivre l'élimination du soufre. Pour déceler une influence éventuelle de traces d'oxygène sur la diminution de résistivité pendant cette purification, nous avons effectué des recuits oxydants puis réducteurs. Les résultats sont reportés dans le tableau XI.

Le recuit oxydant abaisse notablement la résistivité. L'oxydation de fer et de phosphore en est en partie responsable. Il est vraisemblable que d'autres impuretés oxydables sont présentes, mais n'ont pas été dosées. Le recuit réducteur permet de retrouver une valeur proche de la résistivité initiale, mais inférieure. Ces recuits doivent être prolongés assez longtemps, à l'inverse de ce qui se passe pour des cuivres plus purs, tels que le cuivre CuZF3. On peut supposer que certaines impuretés oxydées sont difficilement réductibles et que d'autres ont été éliminées par le traitement d'oxydation.

TABLEAU XI

Variations successives de la résistivité électrique relative ρ_H du cuivre O.F.H.C. et du cuivre de zone fondue ZF3 au cours de différents recuits.

	O.F.H.C.	ZF3 10 cm tête
Recuits à 500° C	68.10^{-4}	51.10^{-4}
Valeur finale après recuit à 1 047° C sous vide	77.10^{-4}	
Recuit oxydant 800° C 7 à 8.10^{-2} mm Hg	23.10^{-4}	10.10^{-4}
Recuit réducteur 10^{-5} mm Hg 1 000° C - graphite	71.10^{-4} (14 H)	52.10^{-4} (3 H)

Le cuivre de zone fondue (CuZF3) est caractérisé par une résistivité électrique après recuit oxydant inférieure à celle du cuivre O.F.H.C. d'origine, traité dans les mêmes conditions (tableau XI). Ce cuivre de zone fondue contient donc moins d'impuretés non oxydables. Par recuits réducteurs de 3 heures à 1 000° C, on retrouve la résistivité initiale ; il semble donc, dans ce cas, que les impuretés oxydables soient facilement réductibles.

IV - COMPARAISON ENTRE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE ET L'ANALYSE PAR ACTIVATION DES CUIVRES ETUDIES

La résistivité électrique relative ρ_H d'un cuivre impur I est reliée à celle d'un cuivre pur P par la relation :

$$[\rho_H]_I = [\rho_H]_P + \Sigma c_n \frac{\rho_n}{\rho^i_{293° K}}$$

qui tient compte de la contribution des diverses impuretés sur la résistivité résiduelle (c_n : concentration en at % de l'impureté n, donnant une augmentation de résistivité ρ_n pour une teneur de 1 at %).

Nous avons pris pour la résistivité idéale du cuivre à 20° C la valeur :

$$\rho^i_{293° K} = 1,676\ \mu\Omega\,cm$$

Nous avons adopté les valeurs suivantes pour l'augmentation de résistivité ρ_n des principales impuretés à une teneur de 1 at % :

S	9,2	μΩcm/at %	(31)	Sb	9	μΩ cm/at %	(42)
P	7	"	(31)	As	6,7	"	(31)
Ag	0,2	"	(42)	Fe	20	"	(42)

En prenant comme cuivre pur de référence le cuivre de Haute Pureté, la diminution de ρ_H observée sur le cuivre de zone fondue verticale provient principalement de l'élimination de 0,15 à 0,20 ppmS. L'analyse confirme que la teneur en soufre est abaissée de 0,2 ppm environ à des teneurs inférieures ou de l'ordre de 1/100 ppm. La purification portant sur des impuretés à des concentrations inférieures à 1/100 ppm, telles que Ag, Sb, Au, Cr, Zn, P... (voir tableaux IV et VII du chapitre I), devient très difficilement appréciable par mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide.

Dans le cas du cuivre de zone fondue ou de double électrolyse, préparés à partir de cuivre O.F.H.C., nous avons effectué les comparaisons sur des métaux pris dans le même état, c'est-à-dire, après fusion en creuset de graphite. Le cuivre de référence est donc caractérisé par une résistivité électrique relative $[\rho_H]_P$ et une teneur en ses principaux éléments de :

$$[\rho_H]_P = 12.10^{-4} \begin{cases} Fe \simeq 0,4 \text{ ppm} \simeq 0,45.10^{-4} \text{ at \%} \\ Ag \simeq 0,04 \text{ ppm} \simeq 0,02.10^{-4} \text{ at \%} \\ S \simeq 0,2 \text{ ppm} \simeq 0,4.10^{-4} \text{ at \%} \end{cases}$$

(les teneurs en Sb, As, P, étant inférieures au 1/10 ppm ont été négligées).

D'après les tableaux d'analyses IV et VII du 1er chapitre, nous avons déterminé les différences de concentration en impuretés entre le métal étudié et le métal de référence et calculé les contributions correspondantes sur les valeurs de ρ_H. Cependant, dans le cas du cuivre O.F.H.C. fondu sous vide, la teneur en antimoine est abaissée à 2,9 ppm ; l'arsenic ayant dû également se volatiliser en partie, sa teneur doit donc être vraisemblablement inférieure à 1 ppm : nous n'avons pas compté son influence sur la résistivité. Nous avons admis d'autre part, que les teneurs en Fe et P sont identiques à celles du métal avant fusion. Nous pouvons dès lors comparer dans le tableau XII les valeurs calculées et mesurées de la résistivité électrique à basse température de ces différents cuivres.

TABLEAU XII

Résistivité électrique relative ρ_H de cuivres de différentes puretés

Cuivre	$\rho_{H \text{ calculé}}$	$\rho_{H \text{ mesuré}}$ (fil recuit 850° C sous vide)
O.F.H.C.	$130,2.10^{-4}$	157.10^{-4}
O.F.H.C. fondu sous vide	$114,7.10^{-4}$	124.10^{-4}
CuZF3 (13-14 cm)	47.10^{-4}	$50,7.10^{-4}$
Double électrolyse et fusion sous vide	$31,7.10^{-4}$	$32,3.10^{-4}$

L'accord est donc correct pour les cuivres les plus purs, où seules quelques impuretés sont prédominantes et ont été dosées. Dans le cas du cuivre O.F.H.C., les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs calculées. Cet écart peut provenir d'un certain nombre d'impuretés qui n'ont pas été dosées (nickel, calcium).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION DU CUIVRE EN RELATION AVEC SA PURETÉ

L'étude de l'influence de traces d'impuretés sur la recristallisation de métaux de haute pureté, tels que l'aluminium de zone fondue (43), a montré que de très faibles teneurs étaient suffisantes pour modifier les lois de ce phénomène. Il était donc intéressant d'examiner si les différents cuivres, dont nous disposions, présentaient une aptitude à la recristallisation différente suivant leur pureté. Après avoir décrit les méthodes d'études de la recristallisation, nous donnerons les résultats obtenus sur les cuivres de zone fondue en les groupant d'après leur métal d'origine, par rapport auquel nous les comparons. Nous préciserons l'influence des impuretés en tenant compte des analyses et nous mettrons ainsi en évidence le rôle important du soufre sur la recristallisation.

I - METHODES D'ETUDE

Après de forts écrouissages, le cuivre de Haute Pureté et les divers cuivres de zone fondue recristallisent lentement à la température ambiante. Pour éviter tout échauffement pendant la réduction d'épaisseur de 96 % par laminage unidirectionnel, les échantillons sont refroidis dans la glace fondante entre chaque passe. Les bandes laminées sont conservées dans l'azote liquide, pour que leur état structural n'évolue pas. Les échantillons sont recuits entre 35° C et 220° C, par immersion dans un bain de glycérine porté à la température fixe de l'équilibre entre les phases liquide-vapeur d'un corps pur.

1) Diffraction des rayons X

La forte absorption des rayons X par des plaquettes de cuivre de 30/100 à 40/100 mm d'épaisseur nous a contraint d'étudier la recristallisation par les diagrammes de diffraction en retour (anticathode de cuivre). L'état écroui est caractérisé par des anneaux de Debye-Scherrer dont certains arcs sont plus ou moins intenses. L'évolution vers l'état recristallisé est mise en évidence par la ponctuation de ces anneaux et par les taches de Laue données par les cristaux devenus assez gros. Pour avoir une meilleure représentation de l'état d'avancement du phénomène, les échantillons sont animés dans leur plan d'un mouvement de va et vient rectiligne ou elliptique. Cette méthode nous a permis de déterminer de façon sommaire les domaines de températures de recristallisation. Dans le cas particulier des bandes laminées, étudiées par mesure de résistivité électrique à 20,4° K, on a pu ainsi vérifier que le stade principal de la chute de résistivité par recuit correspond à la recristallisation.

Les grains de recristallisation présentent souvent l'orientation préférentielle (001) [100]. Pour étudier l'importance de cette texture, nous avons effectué quelques diagrammes sous incidence rasante. L'angle de Bragg pour la réflexion

(200) est de 25°. En disposant l'échantillon avec la direction de laminage verticale et normale au faisceau de rayons X et le plan de laminage à 25° avec le faisceau, le cercle de Bragg (200) passe par le centre de la projection stéréographique, qui contient une grande densité de pôles (100). L'anneau Debye-Scherrer (200) comportera donc de multiples taches à l'endroit du diamètre horizontal. Cet anneau est partiel, car seule une partie du cône de diffraction des rayons X n'est pas absorbée par l'échantillon (figure 32).

2) Micrographie optique

La recristallisation étant très lente à la température ambiante, les techniques micrographiques ont pu être appliquées sans refroidissement des échantillons. Après polissage électrolytique dans un bain d'acide orthophosphorique (350 cm^3 d'acide pour 150 cm^3 d'eau) sous une tension de 1,8-1,9 V, les éprouvettes sont immergées dans une solution ammoniacale saturée d'hydrogène sulfuré (44). Chaque cristal se couvre d'une pellicule épitaxique de sulfure de cuivre donnant lieu à des phénomènes d'interférence en lumière blanche naturelle. La coloration observée dépend de l'épaisseur du film, qui est en relation avec l'orientation du cristal. Dans le cas de pellicules plus épaisses, les examens se font en lumière polarisée entre nicols croisés (45).

Sur des échantillons recuits à une température fixe pendant des temps croissants, nous avons déterminé les vitesses de germination et de croissance caractéristiques de la recristallisation à cette température, en utilisant la méthode de Dimitrov déjà appliquée à la recristallisation de l'aluminium (46). On constate que le diamètre des plus gros grains, observés après chaque recuit, augmente d'abord proportionnellement avec la durée de ce dernier. En admettant que ce diamètre maximal corresponde à la croissance des premiers germes formés, la pente de cette partie linéaire permet d'obtenir la vitesse de croissance radiale des cristaux. Les grains atteignent une taille limite en venant au contact les uns des autres, généralement lorsque les échantillons sont recristallisés à 30 %. La figure 24 illustre le cas du cuivre de zone fondue ZF3, écroui de 96 % et recristallisé à 87° C.

La détermination de la vitesse de germination consiste à étudier le nombre de grains apparus dans l'éprouvette au cours des différents recuits. La moyenne harmonique d'un certain nombre de diamètres de grains, pris au hasard, fournit un diamètre moyen d_m. La mesure du nombre de grains par unité de surface (N) permet dès lors d'atteindre le nombre de grains par unité de volume (G) d'après la relation $N = G.d_m$. Dans ce comptage, nous avons considéré que tout cristal maclé provient de la croissance d'un seul germe. Après un temps d'incubation pendant lequel la germination est très réduite, le nombre de cristaux croît sensiblement de façon linéaire avec les temps de recuit. En fin de recristallisation il décroît généralement s'il se produit un grossissement du grain dans les parties recristallisées. Nous avons constaté aussi que la germination peut se ralentir sur les dernières plages écrouies. Il semble que la pureté ne soit pas seule à intervenir et que les conditions d'écrouissage soient un facteur à ne pas écarter. On peut établir avec plusieurs échantillons la courbe de variation de G en fonction de la durée des recuits isothermes (figure 24). La vitesse de germination V_G est la pente de la partie rectiligne. La dispersion des points expérimentaux est plus importante que sur la courbe de croissance des cristaux. Elle peut provenir de la difficulté rencontrée dans le dénombrement des grains aux macles nombreuses et pas toujours bien individualisés, ainsi que de ceux présentant une texture très serrée où le réactif au sulfhydrate ne révèle pas les joints de grains de façon parfaite. Ce sera

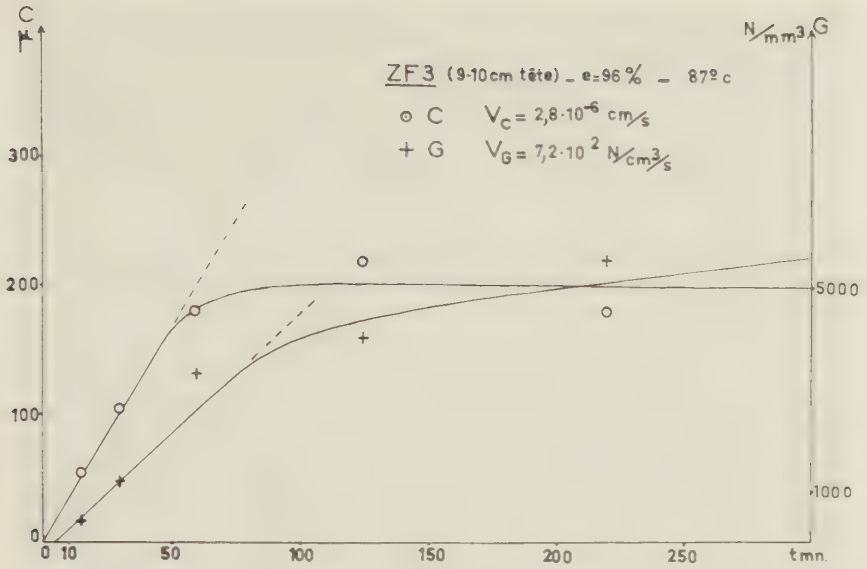


Figure 24 - Détermination des vitesses de germination et de croissance de la recristallisation.

le cas des grains ayant la texture (100) [001], qui se rencontrent encore sur des plages plus ou moins grandes dans les cuivres de zone fondue verticale (figure 25). Par contre, le comptage des grains est aisé, lorsque la coloration de leur pellicule de sulfure est variable d'un grain à l'autre ou présente des tons nettement différents, traduisant une dispersion des orientations, comme cela est le cas dans les cuivres de zone fondue sur de très grandes plages (figure 26).

3) Micrographie électronique

Nous avons observé au microscope électronique les structures de laminage obtenues par de fortes réductions d'épaisseur à la température ambiante (47). Les feuilles métalliques, de 30 μ d'épaisseur, subissent un amincissement anodique sous une tension de 1,8 V, dans un bain d'acide phosphorique (trois parties d'acide pour une partie d'eau et 20 cm^3 de glycérine par litre) refroidi à 5° C environ. Les feuilles minces (1 000 - 2 000 Å), sont observées dans un microscope électronique OPL (100 kV).

4) Mesures de résistivité électrique à basse température

Nous avons vu que la résistivité électrique à basse température était une propriété physique sensible à la présence d'impuretés et de défauts physiques. Par suite, sur un métal de pureté donnée, l'élimination des défauts introduits par écrouissage pourra être suivie au cours des recuits isothermes par la variation de la résistivité électrique relative ρ_H, définie au chapitre I (48). Pour avoir une valeur de référence indépendante de l'échantillon lui-même, qui, à l'état écroui, a une résistivité résiduelle notablement accrue, il est préférable de rapporter la résistivité à 20,4° K à la résistivité idéale du cuivre à 293° K, soit ρ'_H, qui s'exprime en fonction de ρ_H suivant la relation :

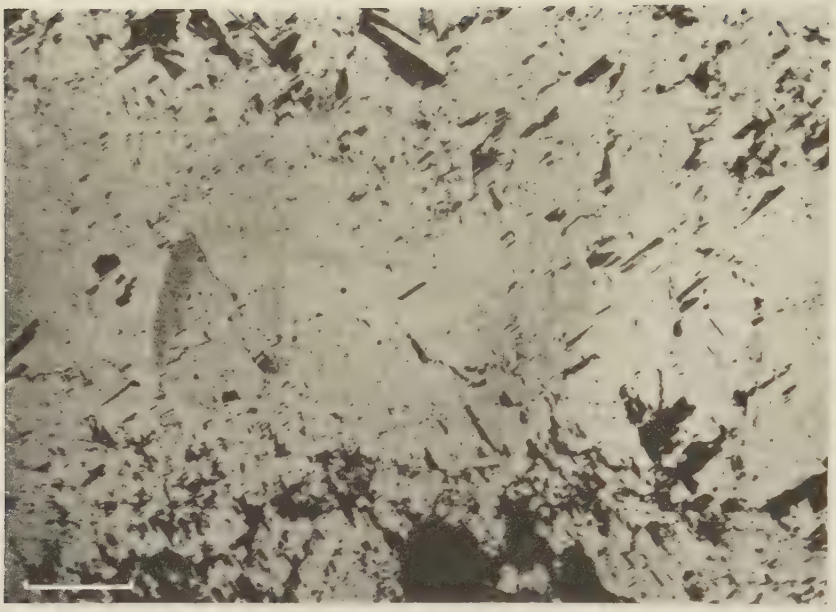


Figure 25 - Cristaux en texture cubique sur une plage de cuivre de zone fondue verticale (ZFV8)-1/10 mm sur le trait.

Figure 26 - Cristaux d'orientations diversifiées sur du cuivre de zone fondue verticale (ZFV8)-1/10 mm sur le trait.

$$\rho'_H = \frac{\rho_{20,4^\circ K}}{\rho^i_{293^\circ K}} = \frac{\rho_H}{1-\rho_H}\left(1 - \frac{\rho^i_{20,4^\circ K}}{\rho^i_{293^\circ K}}\right) \simeq \frac{\rho_H}{1-\rho_H}$$

le rapport des résistivités idéales aux deux températures indiquées :

$$\frac{\rho^i_{20,4^\circ K}}{\rho^i_{293^\circ K}}$$

étant en effet négligeable (de l'ordre de 10^{-4}).

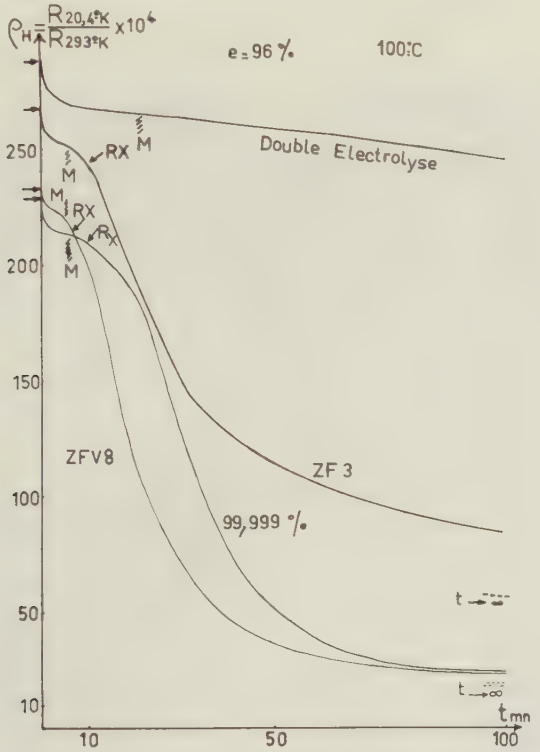


Figure 27 - Variation de la résistivité relative de cuivres de différentes puretés en fonction du temps de recuit à 100° C.

La variation de ρ_H de quelques bandes laminées en fonction du temps de recuit à une température donnée est représentée sur la figure 27. Après une chute assez faible pour les premiers recuits, qui peut être due à la fin de l'élimination des lacunes créées par la déformation, la résistivité prend une valeur en palier, puis décroît fortement. Cette deuxième chute de ρ_H est attribuée à la recristallisation, comme l'ont montré la diffraction des rayons X et la micrographie. En appelant $\Delta\rho'_0$ la différence des valeurs de ρ_H entre le palier observé et l'asymptote correspondant au temps de recuit infini, et en désignant par $\Delta\rho'$ l'excès de résistivité correspondant à un temps de recuit t

par rapport à la valeur asymptotique, on peut représenter l'évolution de la résistivité par la fonction :

$$\log \log \left(\frac{\Delta \rho'_o}{\Delta \rho'} \right) = f (\log t)$$

qui présente une partie linéaire très étendue (figure 28), de pente n variable avec la pureté du métal. Cette fonction caractérisera la cinétique du phénomène et nous permettra de déterminer l'énergie d'activation de l'évolution de la résistivité pour un taux donné de cette évolution obtenu à des températures différentes.

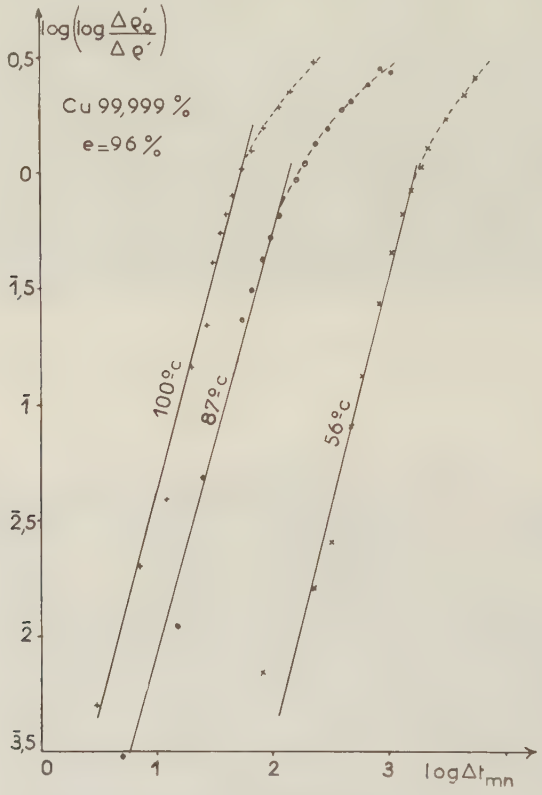


Figure 28 - Evolution de l'excès de résistivité par recristallisation à différentes températures du cuivre de Haute Pureté.

II - ETUDE DE LA RECRISTALLISATION DES CUIVRES DE DIFFERENTES PURETES

1) Recristallisation du cuivre à la température ambiante

Les observations au microscope électronique (47) (49) montrent que, pour une réduction d'épaisseur de 10 %, les dislocations se groupent en écheveaux pouvant délimiter déjà des cellules. A partir d'un écrouissage de 20 %, des microbandes rectilignes, constituées de 2 parois parallèles allongées, apparaissent parmi les cellules de taille inférieure au micron. Au-dessus d'un

écrouissage de 70 % on constate l'affinement de certaines parois, constituant alors des blocs de perfection variable (avec dislocations ou parois internes) et de taille supérieure aux cellules. Pour les très forts laminages (99,6 %), des blocs, pour ainsi dire exempts de parois internes, constituent des germes (parfois maclés), qui se développent dans une matrice écrouie encore très imparfaite.

Ainsi, Mme Bourelier a observé des germes sur le cuivre de Haute Pureté laminé à 99,6 % avec quelques passes croisées, à la température ambiante. Dans les mêmes conditions, nous avons constaté avec le cuivre ZFV8 la présence de germes sur quelques fragments amincis (figure 29), alors que sur d'autres, seuls des blocs de taille et de perfection variables se sont développés dans la matrice écrouie. Sur le cuivre ZF3 (9-10 cm tête), laminé dans une seule direction au même taux, les germes sont très rares et nous avons surtout noté le perfectionnement des blocs.

Figure 29 - Germes de recristallisation se développant au sein d'une matrice écrouie encore très imparfaite. Cuivre de zone fondue verticale laminé de 99,6 % à la température ambiante. Observation par microscopie électronique en transmission sur feuilles minces.

Ces trois cuivres ayant un comportement à la recristallisation très voisin, les légères différences constatées peuvent provenir du mode de laminage et de sa température plus ou moins bien définie, ainsi que de la taille des grains avant écrouissage (gros cristaux sur les métaux de zone fondue).

Figure 30 - Recristallisation à la température ambiante du cuivre de zone fondue verticale après un laminage de 96 %–1/10 mm sur le trait.

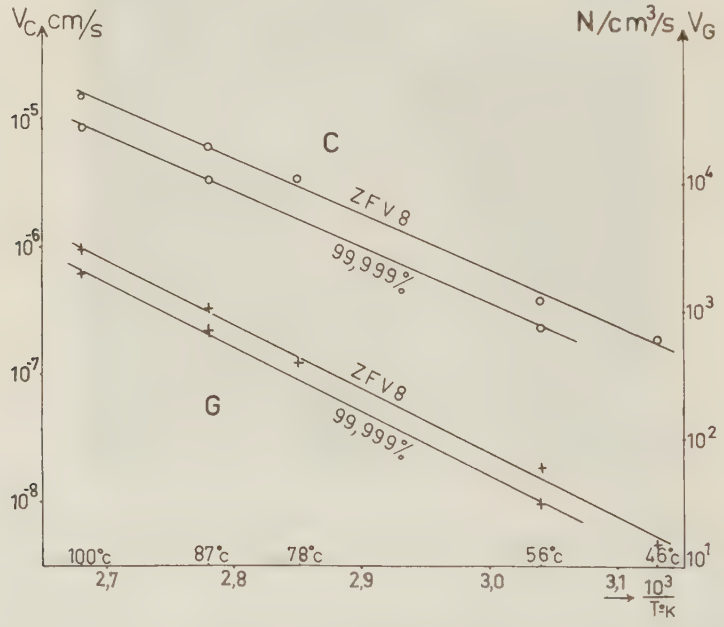


Figure 31 - Variation des vitesses de germination et de croissance du cuivre de Haute Pureté et du cuivre de zone fondue verticale (ZFV8) en fonction de la température.

Le cuivre O.F.H.C., par contre, nécessite des écrouissages plus importants pour observer les mêmes structures que sur les cuivres purs, et pour un taux de 99,6 %, seuls des blocs aux parois affinées peuvent s'observer avec une absence caractéristique de germes.

Après un laminage unidirectionnel de 96 %, la recristallisation à température ambiante est visible aussi par micrographie optique sur le cuivre de Haute Pureté, ou sur les divers cuivres de zone fondue. La figure 30 montre l'aspect des grains sur une éprouvette de cuivre ZFV8 laissée deux mois à 20° C environ. Une pellicule de sulfure met en évidence, par sa coloration différente, les grains de diverses orientations.

Pour réduire le temps d'incubation à la température ambiante et abaisser quelque peu la température de recristallisation, nous avons effectué des laminages de 95 % en refroidissant les échantillons (cuivre H.P. et CuZF3 19-20 cm tête) à la température de l'azote liquide entre les passes. La recristallisation est alors décelable par rayons X au bout de 10 à 20 jours. Les mesures de résistivité montrent qu'elle s'achève entre 150 et 200 jours.

2) Recristallisation du cuivre de zone fondue verticale et du cuivre de Haute Pureté (99,999 %) (29)

a) *étude métallographique*

Cette étude a été effectuée sur du cuivre de Haute Pureté, brut de réception, et sur un prélèvement dans la première moitié du lingot ZFV8. Les prises, en forme de parallélépipède, ont été recuites sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg à 850° C pendant 15 heures. Ce recuit a donné des grains de l'ordre de 3 mm sur le métal de zone fondue et de 1 mm sur le métal d'origine. Une petite taille de grains avant écrouissage favorise généralement la recristallisation ultérieure et la formation de la texture cubique sur le cuivre. Néanmoins, on observe que le cuivre de zone fondue recristallise plus rapidement que le métal d'origine, entre 45° et 100° C. Les vitesses de germination et de croissance sont respectivement 1,5 et 1,7 fois plus élevées que celles du métal de base. Les résultats obtenus à diverses températures sont portés suivant une échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température absolue sur la figure 31. D'après la droite qui passe par ces points, on peut déduire les énergies d'activation de la croissance et de la germination pour les deux puretés considérées (tableau XIII).

On note, sur les deux nuances de cuivre, des cristaux ayant des orientations apparemment diversifiées, d'après la coloration du film épitaxique de sulfure de cuivre (figure 26). Ils semblent nettement plus nombreux dans le cas du cuivre de zone fondue, où l'on retrouve cependant des plages importantes présentant la texture (100) [001] (figure 25). Celle-ci est, par contre, très répandue sur les échantillons de cuivre de Haute Pureté. Les diagrammes de rayons X sous incidence rasante, effectués sur les régions de l'éprouvette présentant une telle texture, montrent effectivement un rassemblement de taches sur l'anneau externe (200) (figure 32). On observe néanmoins des taches disséminées sur cet anneau, traduisant la présence de grains d'orientations variées sur le cuivre ZFV8 (diagramme 5) et sur le cuivre ZFV11 (diagramme 7) que nous étudierons plus loin. Par contre, celles-ci sont plus rares dans le cas du cuivre de Haute Pureté (diagramme 6).

Ces résultats sont apparemment en contradiction avec ceux de Aust, Ferran et Cizeron (50), qui ont constaté l'absence d'orientation préférentielle entre les grains de recristallisation, formés à 1 050° C après un écrouissage local, et les monocristaux striés de cuivre de zone fondue, dans lesquels ils

TABLEAU XIII

Energies d'activation de la germination, de la croissance et de l'évolution de la résistivité électrique à basse température pour des cuivres de différentes puretés.

Cuivre	Energie d'activation en kcal/atg.		
	Croissance	Germination	ρ'_H
ZF V8,10 p.	19,2-20,2	22,3-23,7	19,2-19,8
Haute Pureté	19,4-20,2	22,3-23,3	19,4-19,8
Double électrolyse fondu sous vide	20,4-21	21-25	23-25
ZF 3 (9-10 cm tête)	19,2-20,4	21-23,3	18,8-19,2
OFHC 500° C	23-26	20-32	
OFHC fondu sous vide	27-30	31-35	28-32
OFHC 810° C trempé	25-29	26-28	33-35

se développent. Par contre, ils en ont observé dans le cas du cuivre de Haute Pureté. Des expériences analogues sur du plomb de zone fondue (51) ont montré que les cristaux en croissance n'ont pas d'orientations préférentielles, lorsque les recuits sont effectués à 300° C, mais que celles-ci s'observent après des recuits à 175° C. Cette différence provient du fait que la mobilité des joints de coïncidence de grande désorientation, impliquant seuls des relations cristallographiques déterminées entre les deux cristaux, est plus élevée aux basses températures, que celle des joints de non coïncidence correspondant à des relations d'orientations quelconques. Aux températures proches du point de fusion, les mobilités des deux types de joint sont semblables et expliquent ainsi l'absence d'orientations préférentielles. C'est vraisemblablement pour les mêmes raisons que nous observons encore, sur le cuivre de zone fondue, des textures de recristallisation par recuit à basse température, alors que Aust et ses collaborateurs ne trouvent plus d'orientation préférentielle dans

TABLEAU XIV

Valeur de l'exposant n dans la relation $\Delta\rho' = {}^{\cdot}\rho'_o \exp(-At^n)$

Cuivre \ θ	56° C	87° C	100° C	132° C
ZF V8	2,2	2,1	2,0	
Haute Pureté	2	1,8	1,9	
ZF 3(9-10 cm tête)	1,7		1,7	
Double électrolyse et fusion sous vide		0,90	0,85	0,80
OFHC fondu sous vide				0,65

la croissance de cristaux à des températures voisines du point de fusion. Même dans le cas de ces cuivres purs, une interaction possible entre les impuretés résiduelles et les deux types de joints pourrait expliquer leurs différences de mobilité suivant la température.

b) *étude par résistivité électrique*

Les mesures de résistivité électrique confirment l'étude micrographique (figure 27) et montrent l'évolution plus rapide de la recristallisation sur le cuivre de zone fondue. Pour trois températures, les valeurs du coefficient n sont comprises entre 2 et 2,2 sur le cuivre de zone fondue et entre 1,8 et 2 sur le métal de base (tableau XIV). La chute de ρ'_H avant la recristallisation reste très faible, entre 4 et 6 % de l'excès de résistivité introduit par écrouissage (tableau XV). On ne note pas de restauration et nous avons vu que les germes se développent dans une matrice écrouie encore très imparfaite.

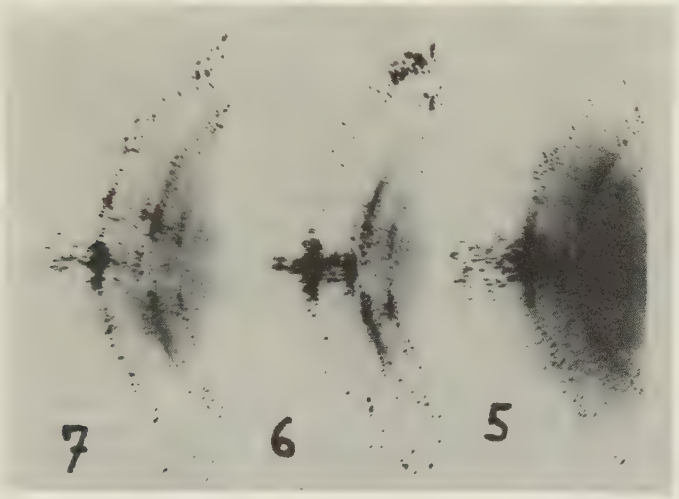


Figure 32 - Diagrammes de rayons X sous incidence rasante sur divers cuivres présentant la texture cubique (rassemblement de taches sur l'anneau externe 200)
5 : Cu ZF V8 6 : Cu H.P. 7 : Cu ZF V.11

TABLEAU XV

Pourcentage de l'excès de résistivité électrique, dû à l'écrouissage de 96 %, qui s'élimine avant recristallisation au cours de recuits isothermes.

Cuivre	ZF V8	Haute Pureté	ZF 3	Double électrolyse	OFHC fondu sous vide	OFHC 810° C trempé
$\frac{\rho'_e - \rho'_p}{\rho'_e - \rho'_\infty}$	4 %	6 %	5 %	7 %	12 %	16 %

Les indices e, p, ∞ se rapportent aux valeurs de ρ'_H :

(e) de l'état écroui,

(p) du palier sur la courbe d'évolution de ρ'_H

(∞) de l'état recristallisé pour un temps de recuit infini.

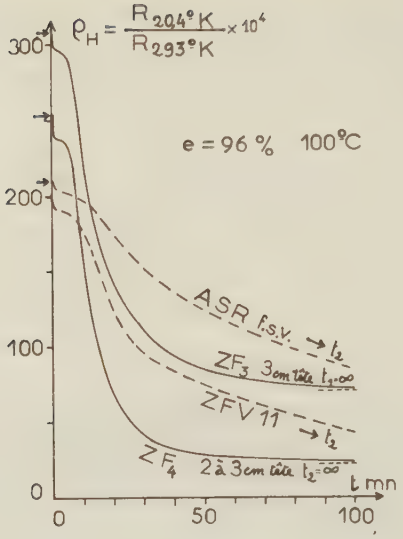


Figure 33 - Variation de la résistivité électrique relative de quelques autres cuivres de zone fondue en fonction du temps de recuit à 100° C. Les paliers de résistivité t_1 et t_2 correspondent aux valeurs de ρ_H atteintes après un temps de recuit très long (t_1, valeur atteinte par CuZF3, t_2 valeur atteinte par les cuivres ZF4, ASR f.s.v et ZFV11).

L'aptitude à la recristallisation du cuivre ZFV11 est légèrement inférieure à celle du cuivre ZFV8 (figure 33, à comparer à la figure 27). Cette différence semble provenir du fait que la prise avant laminage n'était constituée que de deux gros cristaux et que la réduction d'épaisseur de 96 % a introduit un moins grand nombre de défauts que d'habitude, d'après les mesures de résistivité à l'état écroui (ρ_H = 200 au lieu de 234.10^{-4}). Devant l'influence possible de la grosseur de grains initiale, nous avons voulu faire une comparaison plus rigoureuse avec le métal de base. Pour cela, nous avons fondu du cuivre de Haute Pureté sous vide, dans un creuset de graphite de pureté nucléaire, et nous en avons tiré une prise ne présentant que quelques grains de 5 mm avant laminage (ASR f.s.v). Sa résistivité électrique relative s'élève à $\rho_H = 11,3.10^{-4}$. La recristallisation est alors plus lente sur ce cuivre que sur le cuivre ZFV11 (figure 33). Elle est plus lente aussi que sur du cuivre de zone fondue ZF4 (2-3 cm tête) (voir chapitre I) ayant la même taille de grains avant laminage. Toutefois, la valeur de ρ_H à l'état écroui, plus élevée sur ce dernier que sur les cuivres de pureté voisine, traduit la présence d'un plus grand nombre de défauts. L'écrouissage réel plus important peut se superposer à l'effet de pureté et conduire à une recristallisation plus rapide.

3) Recristallisation du cuivre O.F.H.C., purifié par zone fondue ou par double électrolyse. Comparaison avec le métal d'origine (52)

Cette étude a porté :

1/ sur du cuivre O.F.H.C. purifié par double électrolyse, puis fondu sous vide en creuset de graphite

2/ sur du cuivre de zone fondue ZF3 (9-10 cm de tête)

3/ sur du cuivre O.F.H.C. fondu sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg en creuset de graphite, pour obtenir un métal de référence mieux défini (impuretés mises en solution solide, oxygène éliminé). Le métal s'est purifié en antimoine (teneur passant de 6-7 ppm à 2,9 ppm), mais a gardé ses teneurs initiales en argent (9 ppm) et en soufre (~ 5 ppm).

Les résistivités électriques à basse température ρ_4, caractérisant la pureté de ces cuivres, sont respectivement de 29,52 et 82.10^{-4}. Les échantillons subissent un recuit d'homogénéisation à haute température sous vide, qui leur donne des tailles de grains respectives de l'ordre de 2, 4 et 1 mm. Ils sont ensuite laminés à un taux de 96 %.

a) *étude métallographique*

Le cuivre O.F.H.C. recristallise entre 132 et 195° C en présentant des grains très fins ne dépassant pas 30 μ. La diffraction des rayons X ne permet pas de déceler la recristallisation à son début, et la micrographie constitue une méthode plus sensible.

Le cuivre de double électrolyse et le cuivre ZF3 recristallisent dans un domaine de températures nettement inférieures : entre 78 et 132° C pour le premier et entre 56 et 100° C pour le second. On peut observer des grains de 100 et 300 μ respectivement. Les vitesses de germination et de croissance pour ces diverses nuances de cuivre sont présentées dans la figure 34. Les mesures montrent que le cuivre de zone fondue ZF3 a un comportement à la recristallisation très voisin de celui observé sur le cuivre de Haute Pureté (voir figure 31).

La micrographie et les diagrammes de rayons X (figure 35) montrent que, sur le cuivre O.F.H.C., les grains ont des orientations diverses et ceux d'orientation cubique ne sont pas en majorité (diagramme 1). Par contre, la texture cubique est plus marquée sur le cuivre de double électrolyse (diagramme 2) et peut être prépondérante sur certaines plages du cuivre de zone fondue ZF3 (diagramme 4). Il semblerait donc que la purification progressive du cuivre O.F.H.C. favorise la croissance rapide de certains grains d'orientations privilégiées, conduisant à la formation d'une texture. Cependant, le cuivre ZF3 peut présenter sur certaines plages des grains ayant d'autres orientations, apparemment diversifiées d'après les rayons X (diagramme 3) et l'aspect du film épitaxique de sulfure.

La fin de la recristallisation, plus lente sur certains échantillons de cuivre ZF3 que sur ceux de cuivre de Haute Pureté, semble due à un effet de taille et d'orientation de grains avant le laminage, car sur d'autres prélèvements effectués en tête ou vers la queue du lingot, nous n'avons pas constaté ce phénomène.

Par contre, sur le cuivre de double électrolyse et le cuivre O.F.H.C., l'effet des impuretés doit s'ajouter à l'effet précédent, puisqu'il provoque déjà un décalage du domaine de températures de recristallisation. Nous avons noté sur les dernières bandes de métal écroui une germination très faible et une vitesse de croissance très ralentie (10 à 50 fois plus faible que celle des grains à croissance rapide pour le cuivre de double électrolyse). Ces grains présentent généralement peu de macles et ont des orientations très voisines.

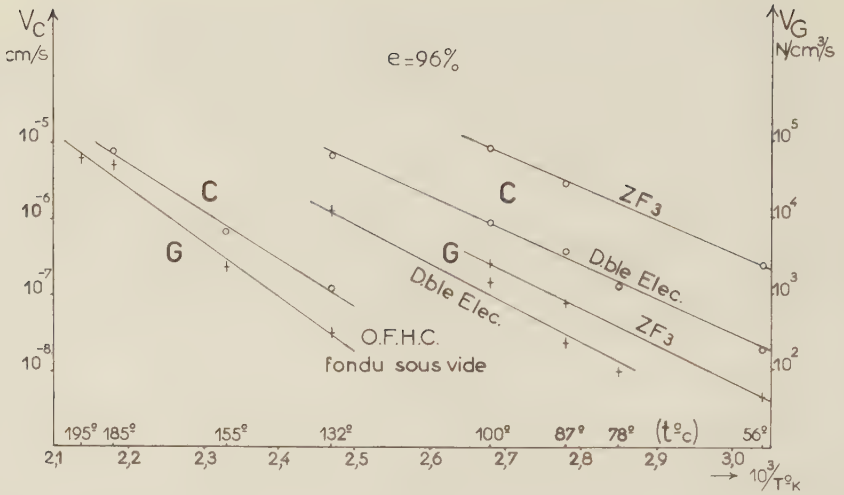


Figure 34 - Variation, avec la température, des vitesses de croissance et de germination du cuivre OFHC purifié par zone fondue ou par électrolyse. Comparaison avec le métal d'origine.

Figure 35 - Diagrammes de rayons X sous incidence rasante, pour mettre en évidence les grains de texture cubique sur les cuivres purifiés à partir de cuivre O. F. H. C. (rassemblement de taches sur l'anneau externe 200).
1 : Cu OFHC fondu sous vide 2 : Cu double électrolyse
3 et 4 : Cuivre de zone fondue ZF3.

b) *étude par résistivité électrique*

Les résultats de l'étude micrographique ont été confirmés qualitativement par mesure de la résistivité électrique à basse température (figure 27). Avant la recristallisation, on constate une diminution de résistivité, d'autant plus importante que le métal est moins pur. Elle s'élève à 12 % de l'excès de résistivité introduit par écrouissage, dans le cas du cuivre O.F.H.C. fondu sous vide (tableau XV), dont la courbe présente un palier mal défini. On peut penser qu'à la fin de l'élimination des lacunes, succède une faible restauration avant la recristallisation. L'évolution des propriétés mécaniques, par des recuits correspondant aux paliers des courbes de ρ_H, est minime sur les cuivres purs (tel que le cuivre de Haute Pureté) et la variation la plus grande s'observe sur l'allongement à la rupture $\Delta l/l$, qui passe de 0,8 à 2 % environ dans le cas du cuivre O.F.H.C. La restauration s'observe plus nettement par l'évolution de ρ_H sur des fils fortement écrouis, subissant des recuits isochrones de 20 heures à différentes températures. On peut voir sur la figure 36 que la variation de ρ_H sur le cuivre O.F.H.C. est notable entre 20° et 150° C, alors que la recristallisation n'a lieu qu'entre 150 et 220° C. Par contre, sur le cuivre de zone fondue ZF3, aucune restauration ne précède la recristallisation qui se produit entre 78 et 100° C.

Les données de la figure 27 montrent encore qu'à l'état écroui la valeur de ρ_H du cuivre de double électrolyse est supérieure à celle du cuivre ZF3, alors qu'à l'état recristallisé ces valeurs sont dans l'ordre inverse. Une réduction d'épaisseur identique a donc introduit dans les échantillons un nombre de défauts quelque peu différent. Nous avons aussi constaté des différences de l'ordre de 10 % sur divers prélèvements d'une même bande laminée. Ces remarques sont à rapprocher de celles que nous faisions en micrographie et doivent traduire un effet de taille ou d'orientation des grains sur la déformation par laminage.

Enfin, comme nous l'avions vu par micrographie, si l'évolution de ρ_H indique une fin de recristallisation lente sur le cuivre ZF3 (figure 27), on peut constater que, sur une prise en tête du lingot, la recristallisation complète est aussi rapide que celle du cuivre de zone fondue ZF4, obtenu à partir de cuivre de Haute Pureté (figure 33).

Il y a lieu de faire remarquer que la recristallisation du cuivre O.F.H.C. est influencée par la mise en solution partielle de ses impuretés. Une étude limitée nous a montré que le cuivre O.F.H.C., brut de réception, recuit à 500° C sous vide et refroidi lentement, recristallise très partiellement à 100° C. Par contre, recuit à 810° C et trempé, il recristallise entre 150 et 220°C..

4) Energie d'activation de la recristallisation

Les énergies d'activation de la germination, de la croissance et de l'évolution de la résistivité électrique à basse température sont portées dans le tableau XIII ou sur la figure 37 pour les différents cuivres étudiés. D'une façon générale, elles augmentent avec la teneur en impuretés, estimée d'après les valeurs de ρ_{H_0} à l'exception du cuivre ZF3 et du cuivre de double électrolyse. Cette contradiction est en fait levée en rapportant l'aptitude à la recristallisation de ces cuivres à leurs teneurs en soufre. On peut remarquer que le cuivre de zone fondue ZF3 est comparable au cuivre de Haute Pureté. L'énergie d'activation relative à l'évolution de la résistivité électrique est sensiblement constante pendant toute la recristallisation sur les cuivres les plus purs (cuivre H.P. ou cuivre de zone fondue verticale). Elle augmente vers la fin de la recristallisation, d'une façon d'autant plus marquée que le cuivre

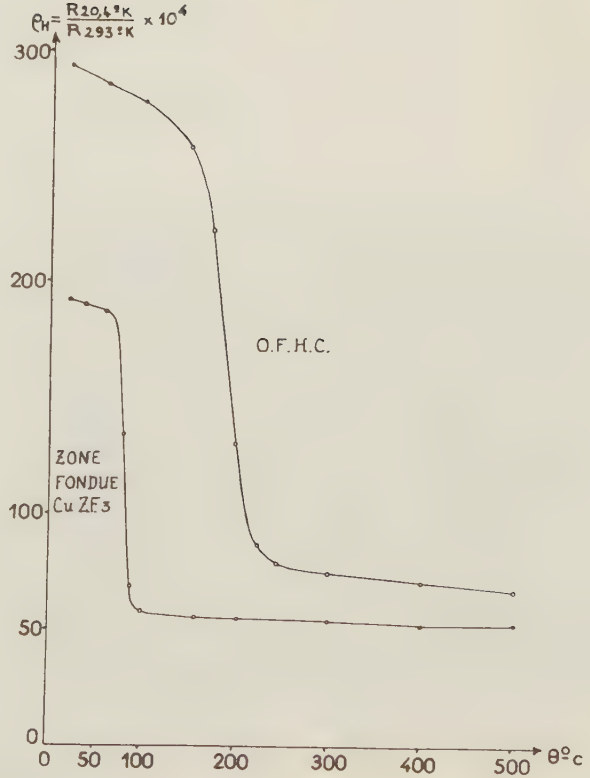


Figure 36 - Phénomène de restauration dans le cas du cuivre O.F.H.C., soumis à des recuits isochrones à différentes températures après un fort écrouissage. Absence de restauration sur le cuivre de zone fondue.

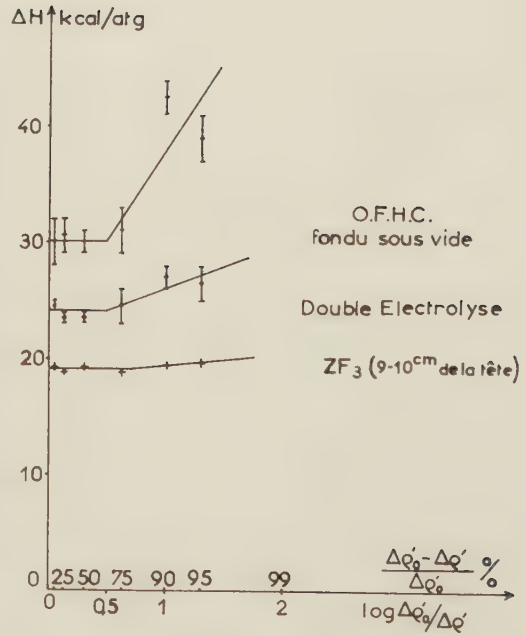


Figure 37 - Energie d'activation de l'évolution de la résistivité électrique relative au cours de la recristallisation des cuivres purifiés à partir de cuivre O.F.H.C.

considéré est moins pur (figure 37). On trouve ici une analogie avec le cas des aluminiums additionnés de quelques ppm de cuivre ou de magnésium (53). Les valeurs sont voisines de celles de la croissance ou de la germination. L'énergie d'activation de la migration des lacunes ($\simeq$ 18500 cal/atg) (54) proche de celle de la croissance, suggèrerait que la recristallisation fait appel à un mécanisme lacunaire.

Nous donnons à titre de comparaison, dans le tableau XVI, les énergies d'activation de la recristallisation trouvées par différents auteurs sur des échantillons polycristallins de cuivres de diverses puretés. La valeur récente de Radcliffe et Tanner (19,5 kcal/atg) vient confirmer nos résultats sur les cuivres purs.

5) Influence de la température de laminage sur la recristallisation

Une étude sommaire nous a montré que la température de recristallisation du cuivre de Haute Pureté, réduit à 91 % de son épaisseur initiale, est abaissée de 40° C environ, lorsque le laminage unidirectionnel est effectué à - 196° C (dans un bain d'azote liquide) au lieu de la température ambiante. Une étude micrographique de la recristallisation, entre 20 et 45° C dans le premier cas, et entre 45 et 100° C dans le second cas, nous a montré que les vitesses de germination et les vitesses de croissance à une même température de recuit (45° C) sont dans les rapports suivants en ordre de grandeur :

$$t = 45°\ C \qquad \frac{V_G(91\ \%,\ -196°\ C)}{V_G(91\ \%,\ t.amb.)} \simeq \frac{10^3 N/cm^3/s}{5\ N/cm^3/s} = 200$$

$$t = 45°\ C \qquad \frac{V_C(91\ \%,\ -196°\ C)}{V_C(91\ \%,\ t.amb.)} \simeq \frac{10^{-6}\ cm/s}{5.10^{-8} cm/s} = 20$$

Le laminage à l'azote liquide a donc une influence plus marquée sur la germination que sur la croissance. En effet, qualitativement, les grains de recristallisation sont plus petits sur le cuivre laminé à - 196° C que sur le cuivre laminé à la température ambiante.

Les échantillons provenant d'un laminage à - 196° C présentent, après recristallisation, des grains d'orientations variées qui se disposent, soit en bandes présentant des textures, soit en bandes où les orientations sont apparemment dispersées. Les grains de texture cubique, observés fréquemment dans la recristallisation après laminage à la température ambiante, sont très peu nombreux dans le cas présent. Les cuivres de zone fondue présentent des cristaux déchiquetés contenant de nombreuses macles insulaires très fines (figure 38, à comparer à la figure 30). Par contre, des macles développées s'observent plus souvent sur le cuivre de Haute Pureté.

La recristallisation du cuivre est donc profondément modifiée par un laminage à - 196° C. Il faut en chercher l'origine dans les nouvelles textures de laminage (55), différentes de celles développées par déformation à la température ambiante, mais aussi dans les processus de germination correspondants, particulièrement activés par rapport à ceux de la croissance. Il se pourrait alors, dans ce cas, que la croissance sélective ne soit pas le phénomène prédominant qui imposerait les relations d'orientation entre grains de recristallisation et matrice écrouie. Par contre, les phénomènes de germination détermineraient ces relations (germination orientée), ainsi que le laissent supposer par ailleurs les expériences récentes de K. Lücke (55).

TABLEAU XVI

Energies d'activation de la recristallisation du cuivre

Cuivre	Ecrouissage	Moyen d'étude	Energie d'activation kcal/atg
O.F.H.C. (a)	96,4 %	Rayons X	36,6 ± 0,6
O.F.H.C. (b)	99,7 %	Rayons X	29,9
99,997 % (c)	90 %	Rayons X	21 à 25
Haute Pureté (d)	95 %	Dureté Micrographie	21,5 à 23 germination 21 croissance 21,5
Haute Pureté (b)	98 %	Rayons X	22,4
Haute Pureté (e)	98 %	Rayons X	19,5 ± 1,5

a) J. T. Michalak et W.R. Hibbard Jr. J. Metals 1957, 2, 101

b) B. F. Decker et D. Harker. J. Metals 1950, 2, 887

c) W. Dahl et J. Geissler. Z. Metallkde 1960, 51, 421-432

d) V. A. Philips et A.A. Philips. J. Inst. Métals 1952-53, 81, 185

e) L. E. Tanner et S.C. Radcliffe. Acta Met. 1962, 10, 1161

III - INTERPRETATION DES RESULTATS. INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA RECRISTALLISATION DU CUIVRE (56)

Pour interpréter la recristallisation des différents cuivres étudiés en fonction de leur pureté, nous avons d'abord considéré les variations des vitesses de germination et de croissance en fonction de la résistivité électrique à basse température. La figure 39 présente le cas des vitesses de croissance à 155° C, qui ont été obtenues par extrapolation des valeurs trouvées entre 45° et 132° C sur les divers cuivres, à l'exception du cuivre O.F.H.C. Ce diagramme permet déjà de distinguer les cuivres purs du cuivre O.F.H.C., mais fait ressortir une anomalie entre le cuivre de double électrolyse et le cuivre de zone fondue ZF3. Si on classe les cuivres suivant leur valeur de ρ_H après un recuit oxydant (points O sur la courbe en tirets), on constate que les cuivres purs sont alors tous groupés et ne se différencient nettement que du cuivre O.F.H.C. Les mêmes observations sont valables sur le diagramme des vitesses de germination à 155°. La recristallisation des cuivres de différentes puretés ne peut être reliée de façon précise à leur résistivité électrique à basse température.

Cette mauvaise représentation provient du fait que les deux propriétés évoluent différemment suivant la nature des impuretés présentes. Ainsi, la résistivité électrique est très sensible à la présence de fer ($\Delta\rho$ = 20 $\mu\Omega$ cm/at %), alors

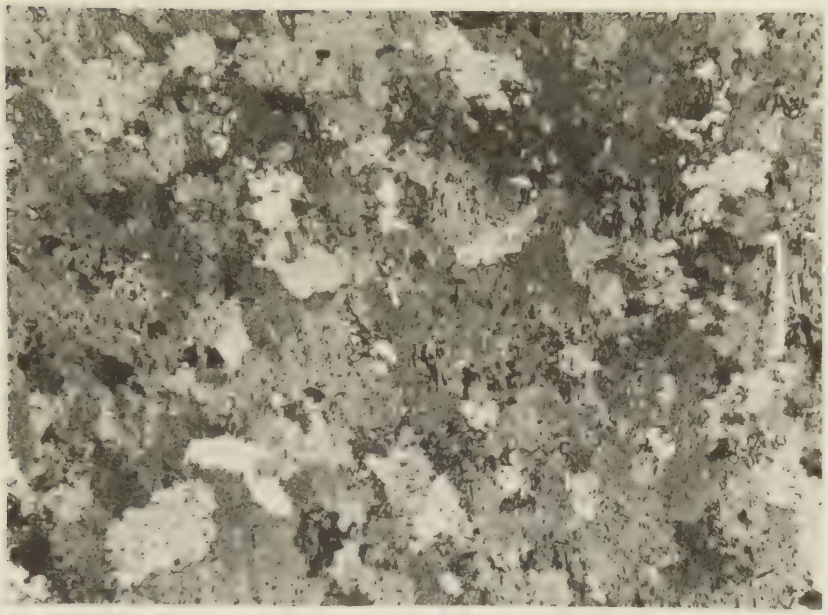


Figure 38 - Cuivre de zone fondue ZFV11, laminé de 91 % à la température de l'azote liquide, et recristallisé à la température ambiante. 1/10 mm sur le trait.

que la recristallisation est peu influencée par cet élément de rayon atomique (r_{Fe} = 1,27.10^{-8}cm) voisin de celui du cuivre (r_{Cu} = 1,24.10^{-8}cm) (4). Par contre, un élément de rayon atomique très différent de celui du cuivre peut avoir une forte influence sur la recristallisation et une faible contribution sur la résistivité, par exemple, l'argent (5) (r_{Ag} = 1,44.10^{-8} cm, $\Delta\rho$ = 0,2 $\mu\Omega$ cm/at %). D'autre part, on avait déjà constaté que des cuivres contenant 3 à 10 ppm de soufre ont des températures de recristallisation très élevées, de l'ordre de 200 à 250° C (6). On comprend ainsi, d'après les analyses du chapitre I, que l'interversion précédente du cuivre de double électrolyse et du cuivre de zone fondue ZF3 soit due à leurs teneurs différentes en fer et en soufre.

L'analyse des impuretés par activation aux neutrons prend ici tout son intérêt, en nous permettant d'expliquer, par leur teneur en soufre, le comportement différent à la recristallisation des cuivres étudiés. Nous avons déjà vu que cet élément constitue une des principales impuretés des cuivres d'origine et que son élimination par "zone fondue" est particulièrement efficace. C'est la raison pour laquelle il était très important d'avoir un dosage sensible susceptible d'atteindre les teneurs réelles de soufre. Il s'avère en effet que la recristallisation du cuivre est profondément modifiée pour une teneur en soufre de l'ordre de 1 ppm. La figure 40 présente les variations des vitesses de germination et de croissance à 155° C en fonction de la teneur en soufre des différentes cuivres étudiés (exprimée en at %). On peut ainsi constater que les cuivres se placent correctement les uns par rapport aux autres, et que le seuil d'action du soufre se situe entre 1 et 2.10^{-4} at %. Nous avons étudié

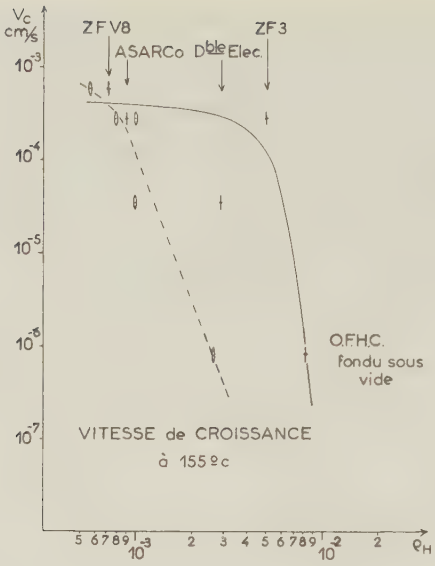


Figure 39 - Variations de la vitesse de croissance des grains en fonction de la pureté de différents cuivres (estimée d'après la résistivité relative ρ_H)

de plus près une interférence possible entre cette impureté et quelques traces d'argent. En effet, en considérant les analyses des éléments Ag, Sb, susceptibles d'intervenir dans la recristallisation des cuivres situés près du seuil d'action du soufre, on trouve les teneurs suivantes en atomes pour cent :

Elément	ASARCo (Haute Pureté)	ZF3	Double électrolyse	OFHC fondu sous vide
Argent	$0,03.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$	$3,5$ à $4,2.10^{-4}$	5 à 6.10^{-4}
Antimoine	$0,01.10^{-4}$	$0,0001.10^{-4}$	$\sim 0,006.10^{-4}$	$\sim 1,6.10^{-4}$

Smart et Smith ont montré qu'une teneur en argent de l'ordre de 6.10^{-4} % ne modifie que de quelques degrés la température de recristallisation du cuivre de Haute Pureté et qu'il faut environ $5,3.10^{-4}$ at % d'antimoine pour l'élever de 20 degrés (5). Or, le cuivre de double électrolyse et le cuivre O.F.H.C. fondu sous vide recristallisent avec un écart de température de 40 à 50° C, alors que leurs teneurs en argent et antimoine diffèrent seulement de $1,6.10^{-4}$ at % environ pour chacune des impuretés. La recristallisation du cuivre de double électrolyse à plus basse température provient donc de sa plus faible concentration en soufre ($\sim 3.10^{-4}$ at %).

Le cuivre de zone fondue ZF3 et le cuivre de double électrolyse ont des teneurs en antimoine négligeables. Ils se distinguent donc par leurs teneurs en

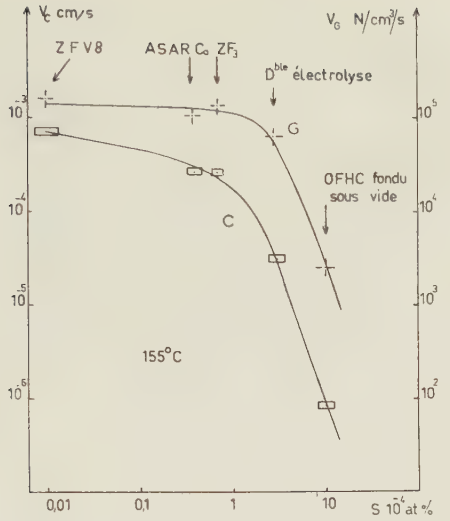


Figure 40 - Variations de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance à 155° C en fonction de la teneur en soufre des divers cuivres étudiés.

argent, différentes d'environ $1,7.10^{-4}$ at %. Cette différence paraît insuffisante pour expliquer leur écart de température de recristallisation, qui est de l'ordre de 20° C. Nous avons d'ailleurs vérifié sur du cuivre de zone fondue ZF3, prélevé vers la queue du lingot, que, pour une teneur en soufre du même ordre et une teneur en argent plus élevée (2,5 à 3.10^{-4} at %), la recristallisation est aussi rapide que sur la prise à $1,2.10^{-4}$ at % Ag. Il en résulte que la recristallisation du cuivre de double électrolyse, à une température plus élevée que celle des cuivres plus purs, est due à la présence de 3.10^{-4} at % de soufre.

Dans le cas des cuivres très purs à 0,7, 0,4 et $0,01.10^{-4}$ at % S, la vitesse de germination et la vitesse de croissance des grains varient peu en fonction des teneurs en soufre. Il en résulte que le seuil d'action de cette impureté se situe entre 1 et 2.10^{-4} at % S.

Ces résultats peuvent s'interpréter d'après la théorie de la recristallisation de Lücke et Detert (57), qui suppose une interaction entre le joint de grains et les impuretés dissoutes qui ont tendance à s'y concentrer. Lorsque le joint se déplace, les impuretés migrent derrière lui et exercent une influence retardatrice sur sa progression. Les conclusions, auxquelles aboutit cette théorie, peuvent se schématiser sur la figure 41 qui donne les variations de la vitesse de migration du joint en fonction de la température pour des teneurs croissantes en atomes étrangers (C_1 à C_6). D'après le mode de représentation adopté, les courbes peuvent être considérées pratiquement comme des droites parallèles. A une température telle que T_1, la vitesse de croissance augmente lorsque la concentration diminue. Pour une valeur critique de cette dernière, l'impureté ne peut plus suivre le joint par diffusion et exercer son

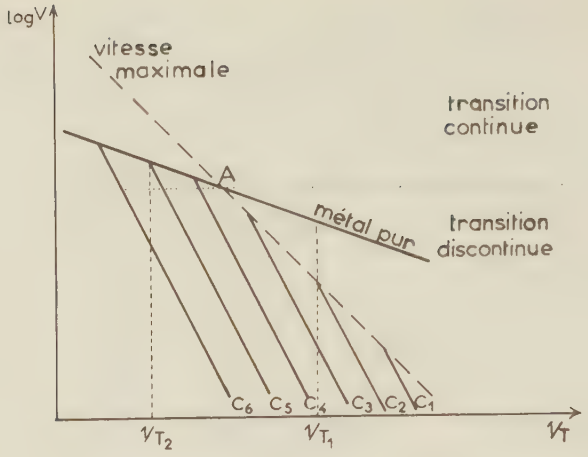


Figure 41 - Variation de la vitesse de croissance avec la température pour différentes concentrations en impuretés (théorie de Lücke et Detert).

influence retardatrice. Le joint migre alors avec une vitesse plus élevée, correspondant à la croissance dans un métal pur. On observerait le même phénomène, pour une concentration déterminée, en élevant la température. La théorie prévoit donc une vitesse maximale du joint freiné par les impuretés (figure 41), ainsi qu'une discontinuité dans la vitesse de croissance, qui sera particulièrement marquée pour les faibles concentrations. Au-dessous de la concentration critique, le joint migrera donc avec une énergie d'activation correspondant à celle de l'autodiffusion au joint de grains. Par contre, au-dessus de cette concentration, la migration du joint, beaucoup plus lente sous l'effet de l'impureté, s'effectuera avec une énergie d'activation correspondant, selon Lücke et Detert, à celle de la diffusion en volume de l'élément étranger.

Pour les concentrations plus élevées (C_4, C_5), la vitesse de croissance du métal pur devient inférieure à la vitesse maximale prévisible théoriquement pour la migration des joints soumis à l'influence de l'impureté (les deux droites se coupent au point A). Dans ce cas, la droite du métal pur donne les vitesses maximales que pourront atteindre ces joints. On n'observera donc pas de discontinuité, mais une transition continue dans les vitesses de migration à une température T_2 donnée. Pour toute concentration inférieure à C_5, la vitesse de croissance sera celle du métal pur. Elle diminuera ensuite progressivement au fur et à mesure que la concentration augmentera. Les énergies d'activation de la croissance pourront donc correspondre à celles du métal pur ou du métal impur. Pour certaines concentrations, on aura les deux portions de droite, qui expérimentalement ne seront peut-être pas bien définies. Par suite, une droite de pente intermédiaire sera tracée et l'on aura l'impression d'une augmentation progressive de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en impuretés.

C'est donc de la position relative du point d'intersection A par rapport au domaine des vitesses atteintes par l'expérience que dépendra l'observation d'une transition discontinue ou continue. Ainsi les travaux de Mlle Frois et M. Dimitrov sur la recristallisation de l'aluminium ont montré que le cuivre

et le magnésium introduisent une transition du premier type, alors que l'influence de l'argent se caractérise par une transition du second type (58).

Les résultats que nous avons obtenus sur le cuivre sont qualitativement en accord avec la théorie de Lücke et Detert. On observe effectivement une faible influence du soufre au-dessous du seuil de 1 à 2.10^{-4} at %, ainsi qu'une basse énergie d'activation pour ce domaine de concentrations. Entre 2 et 10.10^{-4} at % S, on constate à la température de 155° C une transition continue des vitesses de croissance avec une augmentation progressive de l'énergie d'activation (tableau XIII). On remarquera cependant que la faible énergie d'activation de la croissance (19 à 20 kcal/atg), trouvée sur les cuivres les plus purs, ne correspond pas à l'énergie d'activation de l'autodiffusion au joint de grains ($Q_j \simeq 0,5$. $Q_v \simeq 24$ kcal/atg). Comme dans le cas de l'aluminium de zone fondue, elle est très voisine de celle de la migration des lacunes.

CHAPITRE IV

POLYGONISATION DU CUIVRE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'évolution par recuit du cuivre fortement déformé, conduisant à la recristallisation par germination et croissance. Nous étudierons maintenant le cas des faibles déformations, aboutissant par recuit à la structure polygonisée. On sait qu'un échantillon monocristallin pourra polygoniser au cours d'un recuit effectué après une déformation préalable inférieure à l'écrouissage critique de germination. Dans le cas d'une éprouvette polycristalline, la déformation devra être inférieure à l'écrouissage critique de migration de joint (encore appelé simplement dans ce cas : écrouissage critique) (59). Dans ces conditions, toute recristallisation est impossible et l'état polygonisé sera caractérisé par une énergie interne moindre du cristal, due à une organisation en sous-joints des dislocations introduites par la déformation. Les études réalisées au Laboratoire de Vitry sur la structure polygonisée du fer et de l'aluminium ont montré que les impuretés avaient une influence notable sur le phénomène (60) : la température à partir de laquelle la polygonisation peut s'observer est d'autant plus basse que la pureté du métal est plus élevée. Nous avons donc été conduit à étudier la polygonisation du cuivre en fonction de sa pureté.

Ce métal offrait par ailleurs un intérêt particulier : en effet, diverses recherches montraient que la polygonisation du cuivre était, sinon impossible, du moins très lente, même aux températures voisines du point de fusion (61), et que les impuretés favorisaient la formation de la sous-structure polygonisée (62) (63). La dissociation des dislocations en dislocations partielles, séparées par un large défaut d'empilement de faible énergie, a été un argument avancé pour expliquer la formation très lente à haute température de la sous-structure polygonisée (64). Les déterminations récentes de l'énergie de défaut d'empilement, par l'étude des propriétés mécaniques ou par l'observation des nœuds triples de dislocations au microscope électronique, donnent des résultats disparates : 170 ergs/cm^2 (65) et 60 ergs/cm^2 (66). Aux valeurs élevées, correspondrait une faible séparation des dislocations partielles. Par suite, leur recombinaison serait facile et permettrait la montée des dislocations et leur organisation en parois au cours des recuits. En fait, toutes les études effectuées jusqu'à présent par de nombreux chercheurs (61, 62) faisaient ressortir la difficulté d'obtenir l'état polygonisé sur le cuivre, que l'on pouvait alors imputer à la faible énergie de défaut d'empilement généralement admise (γ = 40 ergs/cm^2) (67). Par ailleurs, le fait d'observer la polygonisation sur du cuivre O.F.H.C. et non sur du cuivre plus pur (99,999 %) conduisait certains auteurs (62, 63) à admettre que les impuretés facilitaient la recombinaison des dislocations partielles et, par suite, la formation des sous-joints.

Nous montrerons, par contre, que l'état polygonisé peut être atteint après une faible déformation suivie d'un recuit à des températures très inférieures au point de fusion. A l'état écroui, les dislocations se disposent principalement suivant des amas (ou écheveaux) pouvant constituer une structure

cellulaire grossière. Le recuit provoque le réarrangement des dislocations des parois cellulaires en sous-joints de polygonisation. Les résultats obtenus sur des cuivres de diverses puretés nous permettent de plus de conclure que le métal pur polygonise plus facilement que le métal impur.

I - CUIVRES UTILISES AU COURS DE NOS EXPERIENCES

Nos expériences ont été effectuées sur le cuivre O.F.H.C. et sur le cuivre de zone fondue correspondant (cuivre ZF3). Nous avons également étudié le cuivre de Haute Pureté (99,999 %) ainsi que les cuivres purifiés à partir de ce dernier par zone fondue flottante : cuivre ZFV5 (argon) et cuivre ZFV8 (argon-hydrogène).

Les éprouvettes planes à gros grains ont été obtenues par un fort laminage unidirectionnel d'un échantillon massif, suivi d'un recuit à haute température (950-1 050° C) sous vide poussé ou sous faible courant d'hydrogène purifié. Lorsque la taille des cristaux était jugée insuffisante, en particulier sur les cuivres d'origine, nous avons pratiqué une succession d'allongements entre 1 et 2 % suivis de recuits à haute température. Certains grains peuvent alors grossir par migration de leurs joints. Avec des allongements de 5 %, les grains obtenus peuvent être moins gros que les précédents par suite, vraisemblablement, d'une recristallisation avec formation de nouveaux cristaux.

Une partie de cette étude a été faite sur monocristaux, obtenus par fusion sous vide dans un moule clos en graphite, avec solidification progressive à partir d'une extrémité pendant le refroidissement dans le four. Nous avons contrôlé la pureté de quelques monocristaux, par mesure de leur résistivité électrique à 20,4° K, soit sur des languettes monocristallines découpées à la scie électrolytique, soit sur des prises tréfilées puis recuites. Des traitements thermiques en milieu oxydant, puis réducteur, permettent d'apprécier la présence d'impuretés oxydables (tableau XVII). On peut constater que les monocristaux de cuivre de Haute Pureté subissent une pollution plus ou moins importante au cours de la préparation ou de la fusion proprement dite. Les monocristaux 2 et 3 sont moins pollués que le premier, et le recuit oxydant sous mauvais vide a éliminé une grande partie des impuretés introduites.

Rappelons qu'après des fusions par chauffage haute fréquence sous vide de 10^{-5} mm Hg en creuset de graphite, la valeur de ρ_H du cuivre de Haute Pureté ne s'élève que de quelques unités pour se situer aux environs de $12\text{-}13.10^{-4}$, c'est-à-dire, traduit une pollution beaucoup plus faible que dans

TABLEAU XVII

Contrôle de la pureté des monocristaux de cuivre 99,999 % par mesure de la résistivité électrique relative à 20,4° K (ρ_H)

Monocristaux	Prélèvements monocristallins	Prises tréfilées et recuites successivement à :		
		1 050° C sous 10^{-5} mmHg	800° C sous 7.10^{-2} mmHg (Ox.)	1 050° C sur graphite sous 10^{-5} mmHg(Red.)
1	305.10^{-4}	308.10^{-4}	$28,3.10^{-4}$	309.10^{-4}
2		157.10^{-4}	$21,8.10^{-4}$	$38,4.10^{-4}$
3	156.10^{-4}	154.10^{-4}	$23,5.10^{-4}$	$37,2.10^{-4}$

le cas des monocristaux ci-dessus.

II - METHODES D'ETUDE MICROGRAPHIQUE

La polygonisation du cuivre est très fine, comme on pourra s'en rendre compte sur les micrographies présentées plus loin. Il en résulte que les techniques courantes de diffraction des rayons X ne seront pas parfaitement adaptées à cette étude. Par exemple, la ponctuation des taches de Laue en retour serait difficilement discernable. Toutefois, cette méthode a été utilisée par certains auteurs en prenant une grande distance (10 cm) entre le film et l'échantillon (63). En appliquant la technique plus sensible de Lambot-Vassamillet (localisation à grande distance par réflexion), P.A. Beck et ses collaborateurs (61) ont pu mettre en évidence la sous-structure du cuivre polygonisé à haute température ; cependant, les échantillons déformés et recuits à des températures très inférieures au point de fusion, ne semblaient pas polygonisés, d'après l'aspect des taches obtenues.

C'est pourquoi, nous avons effectué cette étude par micrographie à l'aide de réactifs à microfigures de corrosion. Au début de notre travail, seul un réactif au brome (68) permettait de révéler les dislocations sur des faces proches de (111). Certains auteurs avaient recours à la décoration de ces défauts par une impureté, telle que le tellure (63), pour les rendre sensibles à l'attaque par un réactif. Par ailleurs, J. Oudar et J. Bénard (69) avaient montré que des parois de polygonisation pouvaient être rendues observables par formation de germes de sulfures sur les sous-joints, lors d'un traitement thermique en atmosphère H_2-H_2S dans des conditions appropriées.

1) Méthode de décoration des dislocations par le soufre

L'étude du réactif acétonitrique (10 vol. CH_3COOH pour 1 vol. HNO_3) a montré que des sous-joints pouvaient être révélés sur les monocristaux de cuivre O.F.H.C. d'orientation quelconque, ayant subi un traitement de polygonisation par déformation et recuit (70). Par contre, aucun sous-joint ne semblait décelable sur les monocristaux de cuivre de Haute Pureté traités dans les mêmes conditions. On pouvait supposer que les impuretés du cuivre O.F.H.C. avaient diffusé aux dislocations arrangées en sous-joints et permis ainsi leur mise en évidence par ce réactif. Dans le cas du cuivre de Haute Pureté, la "décoration" des dislocations par une impureté, telle que le soufre, devrait permettre de révéler micrographiquement la polygonisation sur des surfaces d'orientation quelconque (70). L'éprouvette, présumée polygonisée, est donc recouverte d'une couche de sulfure de cuivre par immersion dans une solution de sulfure d'ammonium, puis portée pendant 100 heures entre 500 et 600° C sous vide secondaire pour faire diffuser le soufre à l'intérieur du métal. Le décapage superficiel et le polissage électrolytique ultérieurs doivent être suffisants pour éliminer la couche de sulfure et donner un état de surface convenable, sans toutefois être trop poussés pour ne pas atteindre les régions de l'éprouvette où la décoration des dislocations n'a pu se produire. Pratiquement, seules quelques plages de monocristaux plus ou moins importantes montrent des sous-joints de polygonisation après attaque par le réactif. Aussi pouvait-on simplement conclure par cette méthode que des sous-joints avaient été observés après des recuits de polygonisation de 30 heures à 820° et 630° C dans les cas respectifs de monocristaux de cuivre O.F.H.C. et H.P. Les essais effectués à des températures inférieures s'étant révélés infructueux, en ce sens que le réactif n'avait révélé aucune structure de dislocations, il était admis que ces températures constituaient le seuil d'apparition de la polygonisation pour les deux puretés étudiées.

Nous avons étendu cette étude au cas des cuivres de zone fondue, et pour ne pas altérer leur pureté en préparant des monocristaux par fusion,

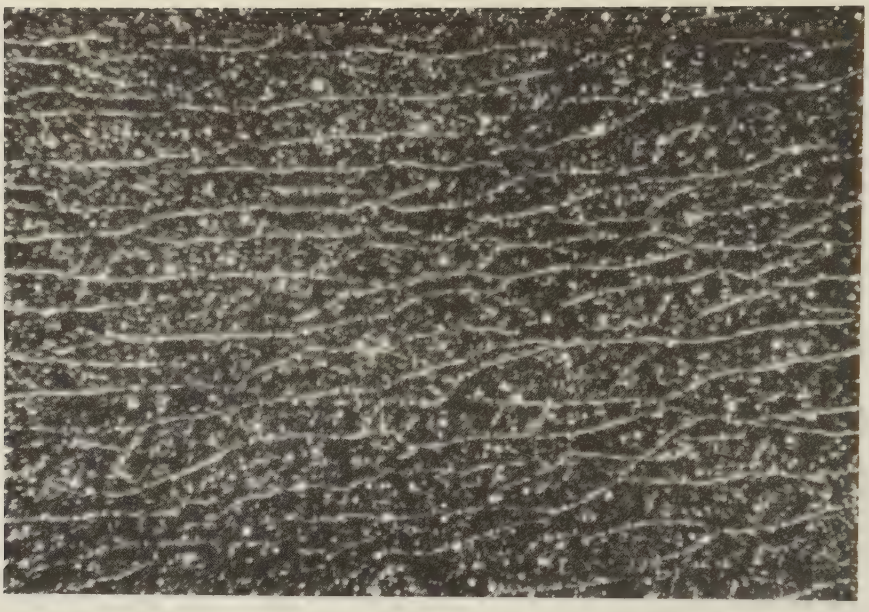


Figure 42 - Eprouvette polycristalline de cuivre de zone fondue, tractionnée de 1 % et recuite à 1 050° C sous vide. Décoration des sous-joints de polygonisation par le soufre. Attaque acétonitrique. (x 200).

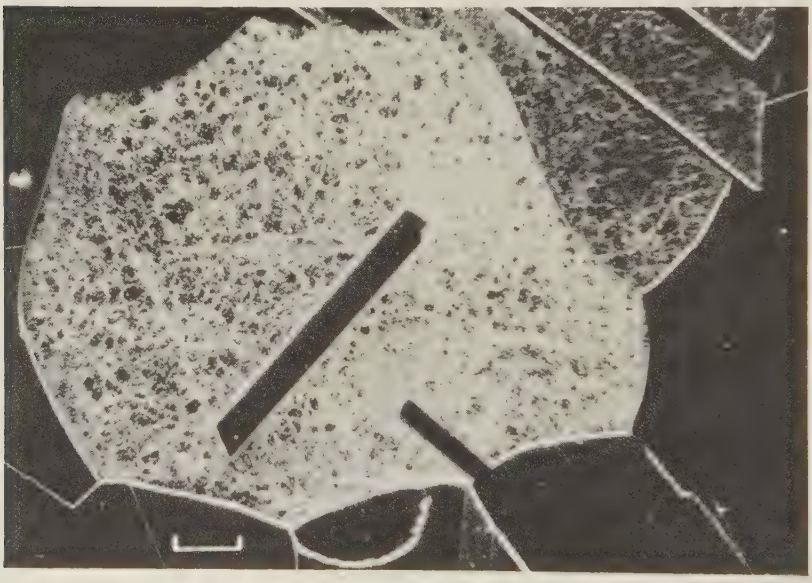


Figure 43 - Eprouvette polycristalline tractionnée de 1 % et recuite à 650° C. Attaque directe des dislocations par le réactif acétonitrique sur des cristaux voisins de (100). 1/10 mm sur le trait.

nous avons travaillé sur des échantillons à gros grains, obtenus dans les conditions décrites antérieurement. Nous avons d'abord montré que la polygonisation s'observe aussi bien sur des polycristaux que sur des monocristaux. Une éprouvette tractionnée de 1 % polygonise au cours d'un recuit de 5 h 30 à 1 050° C sous vide de 10^{-5} mm Hg (71). L'attaque micrographique, après décoration des dislocations par le soufre, nous a permis de faire des observations sur des plages limitées de quelques grains. La micrographie de la figure 42 présente, par exemple, l'aspect des sous-joints correspondant à une sous-structure fine observée sur un cristal. Au cours des essais de polygonisation à température moins élevée, aucun renseignement ne pouvait être tiré de certaines éprouvettes, car le réactif n'avait pas révélé de sous-joints sur aucun grain. Ces échantillons de cuivre de zone fondue étaient perdus à jamais, puisqu'ils avaient été plus ou moins chargés volontairement en soufre. De même, sur des échantillons polycristallins de cuivre O.F.H.C., justiciables d'une attaque directe par le réactif acétonitrique, nous n'avons pu observer de sous-joints que sur quelques grains, malgré de longs recuits de polygonisation entre 850 et 900° C.

Ces échecs répétés nous incitaient de moins en moins à conclure à l'absence de polygonisation, mais plutôt à une décoration insuffisante des dislocations, comme on l'a déjà vu, ou encore à une attaque défectueuse. En effet, si la polygonisation n'a pu se produire pendant le recuit, et si la diffusion de soufre a été suffisante, le réactif devrait révéler une structure de dislocations proche de celle de l'écrouissage : dislocations disposées suivant la trace de leur plan de glissement, ou rassemblées en parois de cellules grossières, comme nous le verrons plus loin. D'autre part, la méthode de décoration des sous-joints par une impureté peut prêter à certaines réserves. En effet, le recuit de diffusion de cent heures est effectué à une température compatible avec la diffusion de l'impureté et aussi basse que possible (500-600° C), pour que la polygonisation provoquée par le recuit antérieur, à une température plus élevée, ne soit pas influencée par ce second recuit. De fait, seules les études ultérieures par les réactifs d'attaque directe des dislocations, et par microscopie électronique en transmission sur feuilles minces, devaient montrer qu'une évolution est certaine dans cette gamme de températures pour des durées de recuit aussi longues. Par ailleurs, avec la méthode de décoration, nous sommes obligés d'estimer les effets d'un recuit de polygonisation sur un ensemble de dislocations, dont nous ne connaissons pas la densité et la distribution avant le recuit.

En définitive, ces inconvénients, ainsi que les temps très longs nécessités par la technique de décoration (une semaine), nous ont incité à étudier les possibilités d'attaque directe des dislocations par des réactifs appropriés.

2) Attaque directe des dislocations sur des surfaces proches de (100) (72).

Nous avons tout d'abord examiné les attaques directes données par le réactif acétonitrique sur des échantillons polycristallins allongés de 1 % et recuits, donc susceptibles de présenter des sous-joints de polygonisation. L'attaque forme un voile sur les cristaux, variable avec leur orientation, au travers duquel il est possible de discerner pour certains grains des motifs identifiables à des sous-joints. C'est de l'observation de très mauvaises micrographies, que nous avons acquis la certitude que le réactif acétonitrique, utilisé jusqu'à présent après décoration, devait attaquer les sous-joints sans décoration pour certaines orientations de la surface d'observation. Divers essais empiriques nous ont permis d'améliorer les attaques et d'adopter les conditions opératoires suivantes :

L'échantillon poli électrolytiquement est plongé dans un bécher d'acide acétique glacial pendant vingt secondes environ, avant d'être immergé dans le réactif acétonitrique fraîchement préparé. L'attaque dure 10 à 20 secondes, pendant lesquelles une couche bleue, plus ou moins intense suivant les grains, se forme sur l'échantillon tenu immobile. Un premier rinçage est effectué dans le bécher d'acide acétique. L'éprouvette est ensuite lavée à l'eau courante, à l'eau distilée, puis séchée. Ces conditions ne sont pas rigoureuses et plusieurs essais avec quelques variantes peuvent être nécessaires pour obtenir la meilleure attaque. La figure 43 présente à faible grossissement quelques grains d'un échantillon déformé et recuit à 650° C, dont certains ont été attaqués par ce réactif. L'attaque est plus ou moins nette suivant la dispersion d'orientations des grains par rapport à une orientation simple. Pour les déviations trop importantes, l'observation en fond noir permet une meilleure perception. Les orientations possibles du cristal central, déterminées d'après les deux macles (111), montrent sur une projection stéréographique que sa surface est à 7° environ de (100). Nous avons constaté par diffraction des rayons X que des grains à 8° de (100) sont encore sensibles à ce réactif. Nous n'avons pas vérifié si les piqûres d'attaque avaient une correspondance un pour un avec les dislocations. Nous avons simplement confirmé que les aspects micrographiques observés étaient indépendants du réactif et devaient correspondre à une répartition réelle des défauts dans le métal, en retrouvant la même topographie à l'aide d'une attaque légèrement différent agissant sur les mêmes cristaux.

Il s'agit d'une attaque électrolytique préconisée pour le laiton Cu-Zn 65/35 (73), que nous avons essayée dans le cas du cuivre pur. L'échantillon est placé en anode dans une solution fraîchement préparée d'hyposulfite de sodium à 0,2 %. La cathode est constituée d'une plaquette en acier inoxydable. L'attaque est effectuée sous une densité de courant de 1,7 A/dm^2 pendant des temps de l'ordre de 15 à 60 secondes, variables suivant les résultats obtenus et contrôlés au microscope. La pellicule de composés sulfurés, qui se forme en surface, peut être gênante et s'élimine par immersion rapide de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique. Le domaine d'orientations favorables est semblable au précédent, bien qu'il nous ait été donné d'observer des dislocations sur un cristal à 11° de (100).

3) Attaque directe des dislocations sur des surfaces proches de (111)

Pour ces orientations, Lovell et Wernick (68) ont utilisé un réactif au brome : 20 cc de solution saturée de Cl_3Fe, 20 cc HCl, 5 cc d'acide acétique contenant 5 à 10 gouttes de brome ; les surfaces à plus de 7° environ d'un plan (111) ne sont pas attaquées. Nous avons utilisé, pour notre part, un réactif analogue décrit par Livingston (74) : 1 partie de brome dissous dans 30 parties d'acide acétique glacial, que l'on ajoute à une solution composée de 45 parties d'acide chlorhydrique pour 250 parties d'eau. L'observation des dislocations peut encore être faite en fond noir sur des surfaces à 5° environ de (111). Nous avons constaté que l'attaque des grains, situés à la limite de ce domaine d'orientations, peut être améliorée en faisant subir aux échantillons, polis électrolytiquement, un recuit de quelques heures à 500-600° C sous H_2 avant de les immerger dans le réactif.

D'autres réactifs à base de persulfate d'ammonium ont été proposés pour l'étude des dislocations sur des faces voisines de (110) et (100) (75). Nos observations ont porté uniquement sur des faces (100) et (111) à l'aide du réactif acétonitrique et du réactif au brome. Dans certains cas, il a été

possible d'obtenir la structure des dislocations d'une même plage présentant des grains d'orientations différentes, mais susceptibles d'être attaqués par ces deux réactifs.

III - CAUSES D'ERREURS DANS LES INTERPRETATIONS MICROGRAPHIQUES

Nous indiquerons ici brièvement les aspects micrographiques que l'on peut rencontrer sur les échantillons avant toute déformation et que nous avons dû examiner pour ne pas les confondre ultérieurement avec des sous-joints de polygonisation.

1) Monocristaux

Sur tous les monocristaux que nous avons préparés, nous avons observé une sous-structure de fusion, qui peut être mise en évidence par simple polissage électrolytique, suivant la pureté du monocristal ou, le plus souvent, par attaque dans un réactif. Cependant, sur certaines plages de quelques monocristaux, aucune sous-structure n'apparaissait. Un traitement de décoration par le soufre à 850° C devait permettre de la révéler par une attaque acétonitrique, comme le montre la figure 44. Cette sous-structure de fusion est de taille assez importante (quelques dixièmes de millimètre) et se rencontre sur le cuivre de Haute Pureté et sur le cuivre O.F.H.C. Il est possible d'observer des sous-grains de plus faibles dimensions près des joints de grains qui se forment malencontreusement à la solidification.

La présence de cette sous-structure de fusion doit donc nous mettre en garde contre la confusion qui pourrait être faite avec la sous-structure polygonisée, développée dans des monocristaux d'orientation quelconque, pour lesquels il faut avoir recours à la décoration par une impureté. Dans ce cas, deux tailles de sous-grains seront mises en évidence par le réactif. Nous avons observé que la structure de fusion, à gros sous-grains, est révélée beaucoup plus facilement que la sous-structure polygonisée, dont le fin réseau des sous-joints est analogue à celui déjà observé par décoration sur les échantillons polycristallins. Il nous est arrivé, sur certains monocristaux, de ne pas observer de polygonisation, vraisemblablement à la suite de polissages électrolytiques de courtes durées, mais cependant trop longues, qui avaient dissous une épaisseur trop importante de cuivre "décoré" ; par contre, la sous-structure de fusion était encore aisément décelable.

2) Cuivre O.F.H.C. recuit à haute température

Lors de la recristallisation secondaire du cuivre O.F.H.C., les joints de grains en migration peuvent laisser trace de leurs anciens emplacements par des impuretés, qui n'auront pas diffusé derrière le joint, et que les réactifs d'attaque peuvent mettre en évidence après polissage électrolytique. Ces chapelets de figures de corrosion, risqueraient d'être pris pour des sous-joints si une structure polygonisée, introduite ultérieurement, n'était pas bien révélée. En fait, avec les réactifs d'attaque spécifiques de surfaces d'indices simples, la confusion peut être évitée, car ces figures de corrosion sont plus grosses que celles se formant sur les dislocations des sous-joints.

3) Cuivre de Haute Pureté

Les échantillons provenant du laminage d'un rondin de cuivre de Haute Pureté présentent, après recuit à 600° C, des grains contenant les vestiges

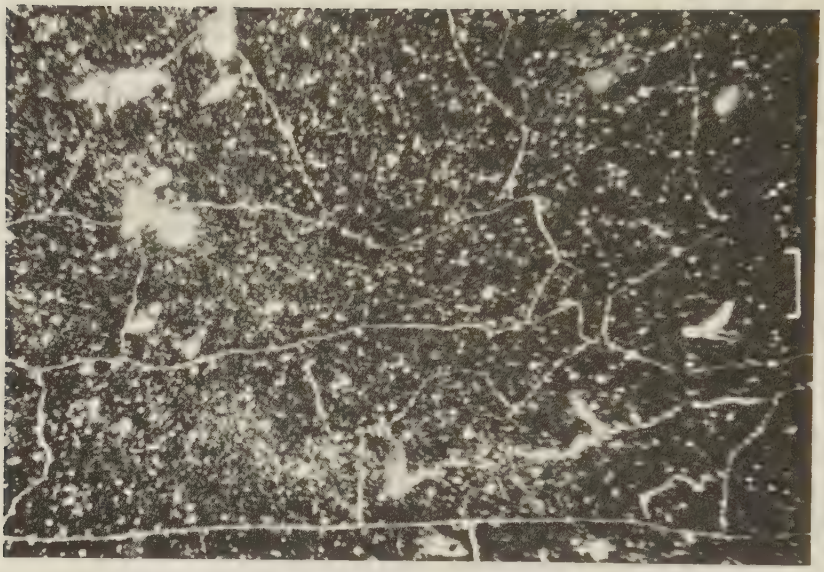


Figure 44 - Sous-structure de fusion sur un monocristal. 1/10 mm sur le trait.

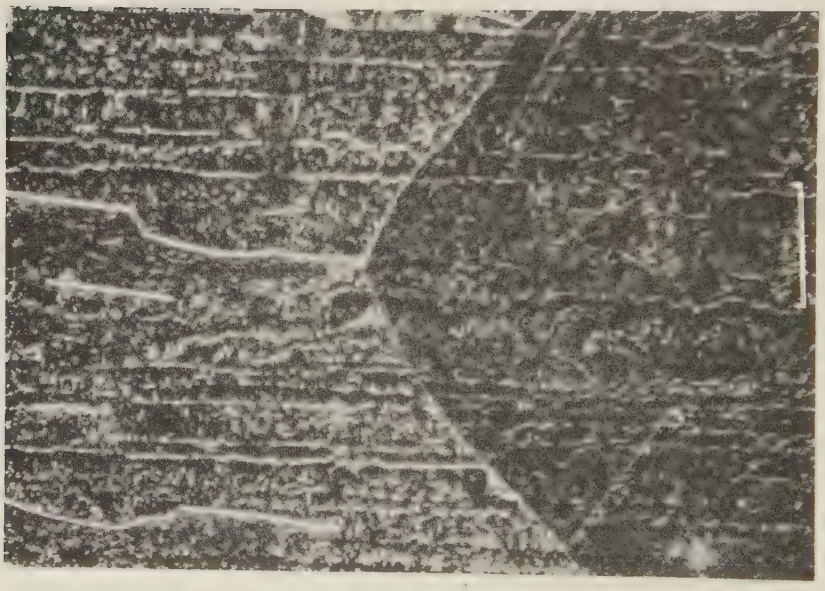


Figure 45 - Eprouvette de cuivre 99,999 %, laminée et recuite à 600° C sous hydrogène. Attaque acétonitrique. 1/10 mm sur le trait.

d'une sous-structure prismatique, déjà observée sur la section du rondin (figure 45). Cette sous-structure lamellaire est orientée généralement suivant l'axe de l'échantillon (axe de laminage). Elle peut traverser des joints de grains sans aucune modification et être mise en évidence plus ou moins bien par le réactif acétonitrique sur des cristaux d'orientations apparemment diverses. Elle se distingue donc par là d'une sous-structure polygonisée. Elle persiste par recuit à haute température (1 000° C) sous vide.

IV - ETUDE DES STRUCTURES D'ECROUISSAGE SUR DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS FAIBLEMENT DEFORMES (72) (76) (77).

Les observations que nous rapportons ici sont relatives aux attaques micrographiques développées sur des cristaux d'échantillons polycristallins, voisins des orientations (001) et (111). Les déformations introduites correspondent à un allongement par traction de l'ordre de 1 %. Quelques échantillons ont été tractionnés de 2 %. L'étude micrographique de la déformation montre tout d'abord que la densité et la distribution des dislocations sont très hétérogènes d'un cristal à l'autre, ou même à l'intérieur d'un cristal. On peut observer des alignements de dislocations rappelant la direction générale de la trace du plan de glissement mis en jeu (figure 46). Ces alignements ne sont pas toujours rigoureusement parallèles entre eux, ce qui suggère que les dislocations ne restent pas confinées sur le même plan de glissement. Des rassemblements de dislocations dans des zones privilégiées se développent d'abord suivant une direction sensiblement normale à la trace du plan de glissement (figure 46) et peuvent prendre une extension telle qu'une structure cellulaire grossière à larges parois de forte densité de dislocations peut s'étendre à tout un cristal (figure 47) (74) (76). Cette structure cellulaire est encore plus fréquente sur les échantillons tractionnés de 2 %. Ces cellules contiennent des dislocations à des densités très inférieures à celles de leurs parois. Elles peuvent avoir entre 5 et 20 μ de diamètre. Il est probable que dans les zones à très fortes concentrations de piqûres d'attaque, il existe des cellules indiscernables de plus petites dimensions. L'examen, au microscope électronique (77) (78) par transmission, de feuilles minces de 30 μ, tractionnées de 2,5 % puis amincies à 1 000 ou 2 000 Å, confirme bien la présence de rassemblements importants de dislocations sous forme d'écheveaux, qui peuvent se développer et constituer les parois de cellules d'écrouissage (figure 48). Des dislocations correspondant à un deuxième système de glissement peuvent s'observer sur certains cristaux suivant des zones de fortes densités de piqûres d'attaque, rappelant la trace de ce plan de glissement et se superposant à la première distribution de dislocations. Dans les régions où plusieurs systèmes de glissement sont entrés en jeu, la densité générale des dislocations est trop forte pour pouvoir discerner la structure d'écrouissage.

Une structure fréquemment observée se présente sous l'aspect de petites parois de dislocations, sensiblement perpendiculaires aux alignements de dislocations correspondant à la trace du plan de glissement intéressé par la déformation (figure 49a). Livingston (74) a proposé de lui donner le nom de "polygonisation de glissement" (ou "polygonisation mécanique") pour bien marquer que ces parois fragmentaires se forment lors de l'écrouissage et ne sont pas dues à une montée des dislocations par recuit, comme cela s'observait dans un traitement de polygonisation classique, que nous appellerons désormais polygonisation thermique. Les dislocations de la "polygonisation de glissement" ont un caractère coin généralement très marqué et sont en majorité de même signe. Cette configuration correspond à une courbure plus ou moins forte du

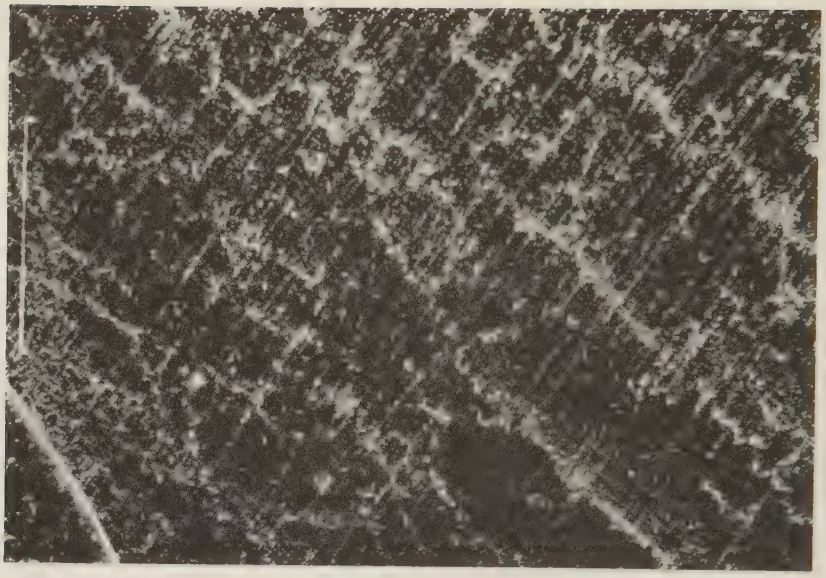


Figure 46 - Cuivre ZFV8 tractionné de 1 %. 1/10 mm sur le trait.

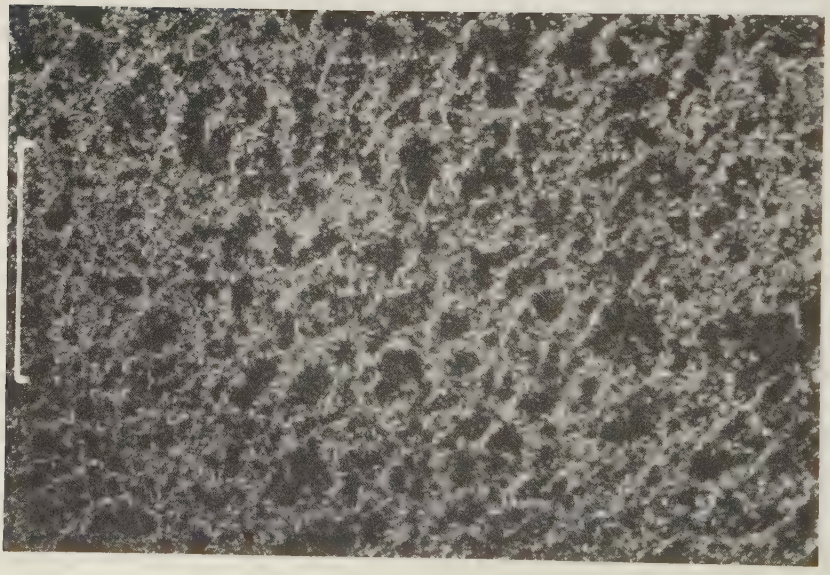


Figure 47 - Cuivre ZF3 tractionné de 2 %. 1/10 mm sur le trait.

réseau, suivant la densité de ces parois discontinues. Des plages voisines présentant deux ensembles de dislocations tels que le précédent, mais de signes opposés, sont des régions de courbures inverses et correspondent à une bande de pliage. Les dislocations sont alors reconnaissables en lumière blanche par l'aspect lumineux ou sombre des figures d'attaque, facilement observables si la surface d'observation est à moins de 2° de (111) (79).

V - POLYGONISATION THERMIQUE DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS FAIBLEMENT DEFORMES. INFLUENCE DE LA PURETE DU CUIVRE (72, 76, 77).

L'évolution par recuit (sous vide ou sous hydrogène) de ces structures d'écrouissage est sensiblement identique dans le cas du cuivre de Haute Pureté, du cuivre de zone fondue verticale, et du cuivre O.F.H.C. purifié par zone fondue (Cu ZF3). Qualitativement, les cuivres de zone fondue présentent en général un état d'avancement vers l'état polygonisé plus marqué que le cuivre de Haute Pureté, bien que cette différence soit difficile à saisir, car l'évolution est lente et variable suivant les plages. La différence est, par contre, plus nette avec le cuivre O.F.H.C., qui, pour une même gamme de températures de recuit, a une évolution plus lente que celle des cuivres plus purs (76).

Dans le cas des trois cuivres les plus purs, nous avons constaté que des recuits de 40 heures à 650° C provoquent la formation de sous-joints de polygonisation nets et fragmentaires, se substituant aux parois larges de la structure cellulaire d'écrouissage (72). De nombreuses plages qui présentaient à l'état écroui une "polygonisation de glissement", montrent alors des sous-joints de polygonisation thermique bien développés (figure 49b). Sur cette micrographie relative au cuivre de zone fondue verticale ZFV8, on peut remarquer que les alignements de dislocations rappelant la trace du plan de glissement ont disparu et que les dislocations sont maintenant rassemblées en sous-joints continus, caractéristiques d'une polygonisation thermique. Un second recuit à 800° C conduit au développement général de la polygonisation dans les cristaux qui présentaient une structure cellulaire. Il permet également le grossissement des sous-grains par coalescence de deux sous-joints et migration de la jonction en Y, dans les anciennes régions de polygonisation de glissement (figure 49c). Ces premiers résultats trouvent une confirmation par microscopie électronique (77) (78) qui permet d'observer sur le cuivre de Haute Pureté des sous-joints formés dans des feuilles minces de 30 μ, tractionnées de 2,5 % et portées à 650° C.

Pour suivre l'édification de la sous-structure polygonisée, nous avons effectué sur le même échantillon, tractionné au préalable de 1 %, une série de recuits cumulatifs de 35 heures environ, de 50 en 50° C, en adoptant pour le premier recuit une température inférieure à 650° C (76). Ces essais ont porté sur le cuivre de zone fondue verticale, le cuivre de Haute Pureté et le cuivre O.F.H.C. purifié par "zone fondue". Un traitement thermique à 450° C conduit assez rarement à la formation de sous-joints. Par contre, des recuits à 500 et 550° C provoquent leur formation, qui s'intensifie aux températures de 600 et 650° C (figures 50 et 51). D'après l'aspect très enchevêtré des sous-joints formés, il est permis de penser que l'évolution, par recuit, de la structure d'écrouissage s'effectue par l'affinement des parois de cellules, puisque l'examen micrographique en rappelle toute la complexité. On peut observer que la sous-structure obtenue n'est pas parfaite. De nombreuses dislocations restent isolées, ou plus ou moins groupées entre des sous-joints

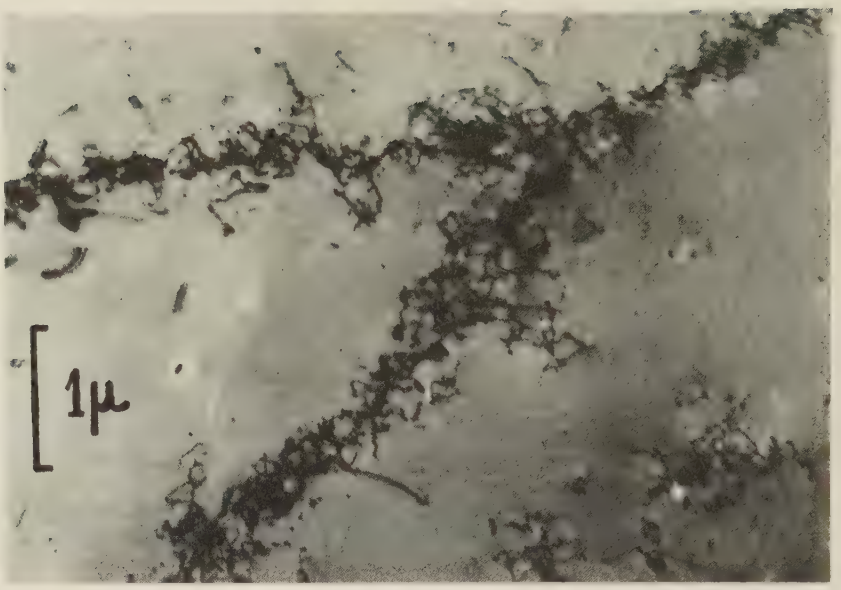


Figure 48 - Cuivre de Haute Pureté écroui de 2,5 %. Parois de cellules d'écrouissage observées au microscope électronique en transmission sur feuilles minces.

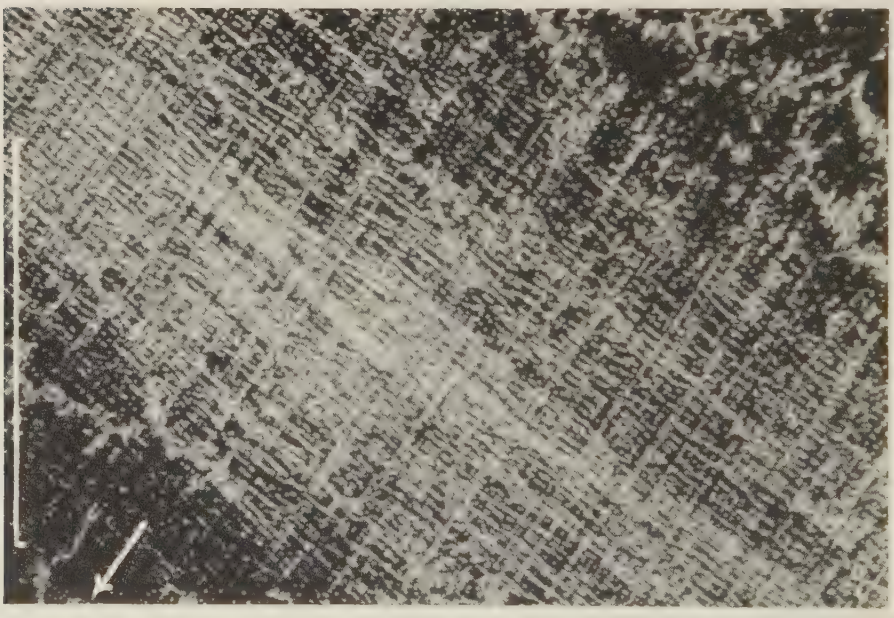


Figure 49 a.

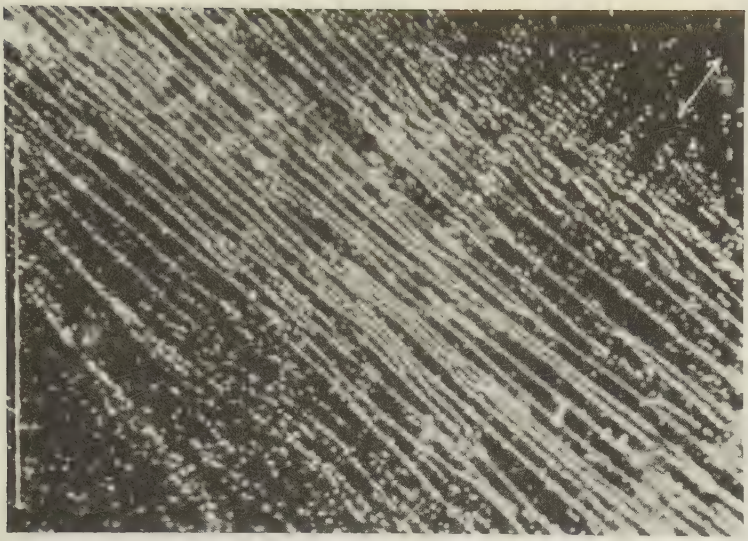


Figure 49 b.

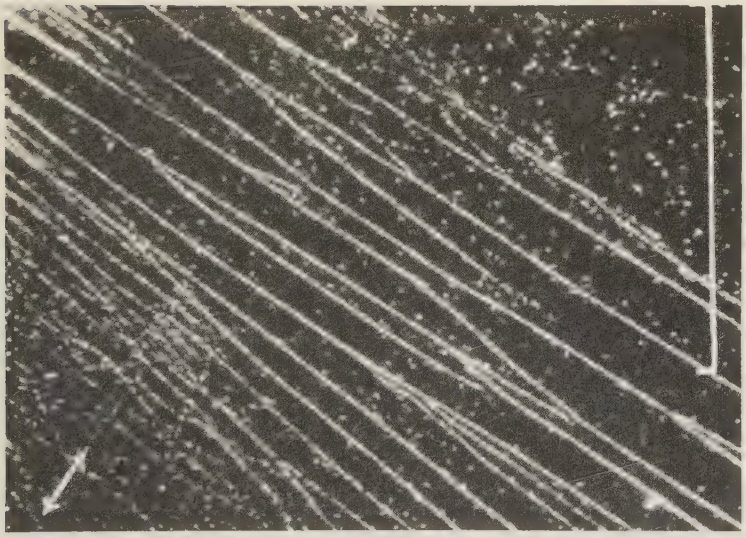


Figure 49 c.

Figure 49 - Cuivre de zone fondue ZFV8 tractionné de 1 %, puis recuit. 1/10 mm sur le trait.
a) état écroui (1 %). Polygonisation de glissement (polygonisation mécanique).
b) même plage qu'en a) après un recuit à 650° C (polygonisation thermique).
c) même plage qu'en a) et b) après un recuit à 800° C. (polygonisation thermique).

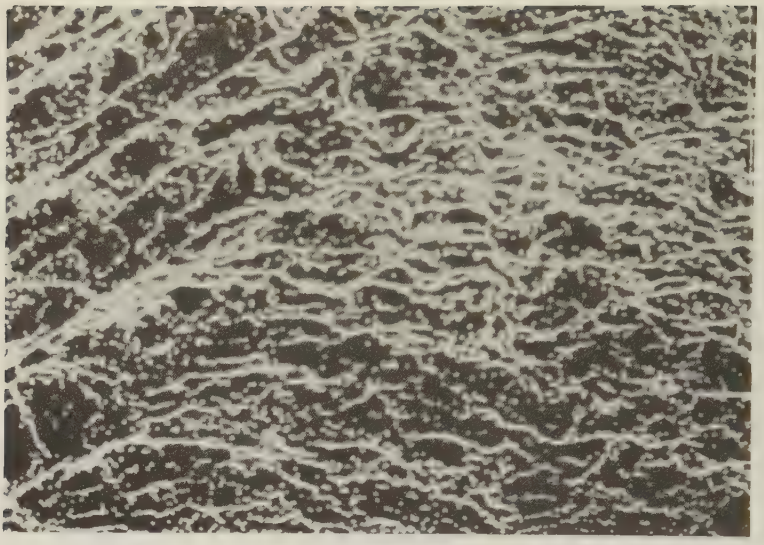


Figure 50 - Cuivre ZFV5 tractionné de 1 %. Recuits cumulatifs de 35 heures à 500 et 550° C. 1/10 mm sur le trait.

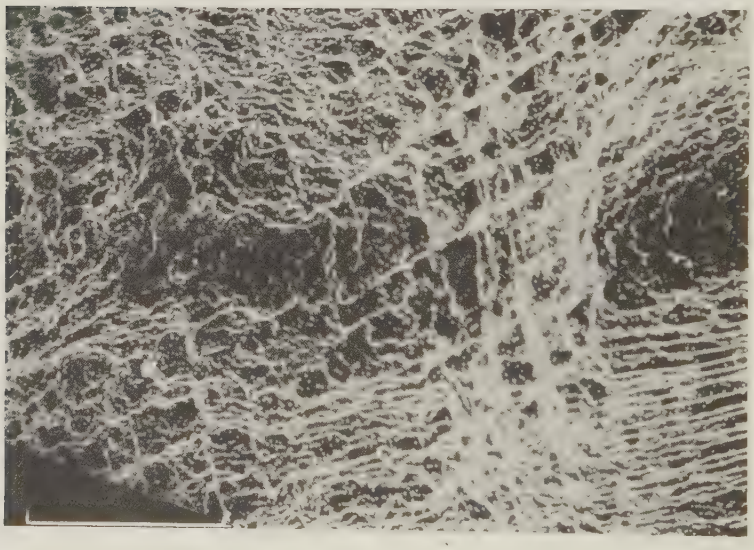


Figure 51 - Cuivre ZFV5 tractionné de 1 %. Recuits cumulatifs de 35 heures à 500-550-600 et 650° C. 1/10 mm sur le trait.

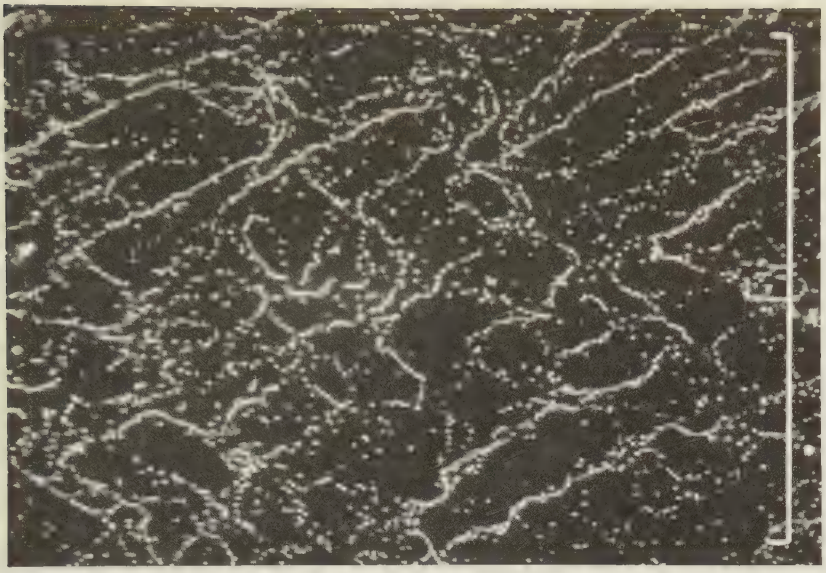


Figure 52 - Monocristal de cuivre O.F.H.C. tractionné de 1 %. Recuits cumulatifs de 35 heures à 600° et 650° C. 1/10 mm sur le trait.

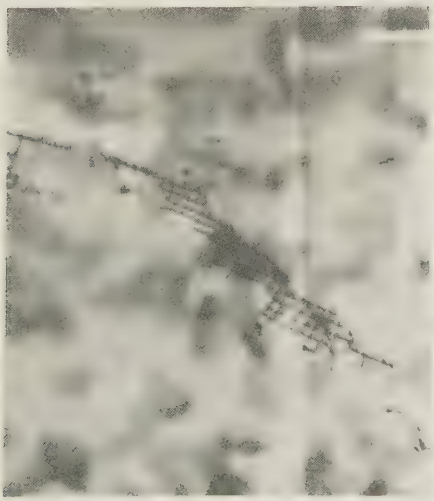


Figure 53 - Feuille de cuivre O.F.H.C., provenant d'un monocristal laminé à 30 μ d'épaisseur, et recuite à 1 000° C sous vide. Allongement de 2 %. Recuit à 650° C. Détail d'un sous-joint en formation observé par microscopie électronique en transmission sur feuille mince. 1 μ entre les 2 traits.

à forte densité de dislocations. Ces derniers, par ailleurs, ne délimitent pas toujours un petit volume de métal pouvant être considéré comme un véritable sous-grain. Le perfectionnement de la sous-structure ne s'obtient qu'à plus haute température, par exemple à 800° C ou au-dessus.

Dans le cas du cuivre O.F.H.C., de moins grande pureté que les cuivres précédents, l'évolution, par recuit, de la structure d'écrouissage est retardée (76). Nous avons constaté qu'un recuit à 650° C permet l'affinement des parois cellulaires en sous-joints et celui-ci est net et général après un recuit à 750° C ou à une température supérieure. Les recuits à haute température (800 - 1 000° C) conduisent au perfectionnement de la sous-structure. Pour confirmer ces observations sur une surface permettant de bonnes attaques avec le réactif au brome, nous avons répété ces expériences avec un monocristal de cuivre O.F.H.C. à 5° de (111). Après un allongement de 1 %, un recuit de 35 heures à 600° C provoque la formation de sous-joints. Des recuits cumulatifs à 650° C et 700° C intensifient l'établissement de la sous-structure (figure 52). Nous avons vérifié, par des examens au microscope électronique en transmission, que des feuilles minces recristallisées, obtenues à partir de ce monocristal par laminage et recuit, présentent, après tractionnement de 2 % et recuit à 650° C, des sous-joints bien caractérisés par des réseaux de dislocations (figure 53). Ces résultats ont été confirmés depuis par Madame Bourelier qui a montré que le cuivre O.F.H.C., écroui de 2,5 %, présente des sous-joints de polygonisation après des recuits de 6 heures à des températures de l'ordre de 550 - 600° C, mais nécessite des températures plus élevées pour présenter des sous-joints dans tout l'échantillon (80). D'autre part, les conclusions générales obtenues par microscopie électronique et microscopie optique s'accordent pour attribuer au cuivre O.F.H.C. une évolution des structures d'écrouissage par recuit plus lente que sur le cuivre de Haute Pureté (76) (77) (78) (80).

D'après les traitements de polygonisation précédents, caractérisés par des recuits cumulatifs de 35 heures de 50 en 50° C, on peut donc distinguer schématiquement deux étapes dans l'établissement de la sous-structure polygonisée :

1) - formation de sous-joints, conduisant à une sous-structure présentant des dislocations éparses et des sous-grains mal définis.

2) - perfectionnement de la sous-structure précédente conduisant à des sous-grains mieux définis.

Le tableau XVIII donne les gammes de températures qui caractérisent ces deux stades et qui dépendent de la pureté du cuivre. Le cuivre O.F.H.C., qui est le moins pur de tous les cuivres que nous avons étudiés, polygonise dans un domaine de températures plus élevé que celui du cuivre de Haute Pureté ou des cuivres de zone fondue.

TABLEAU XVIII

Cuivres de différentes puretés	Formation de sous-joints	Perfectionnement
Cuivre de Haute Pureté 99,999% Cuivre de zone fondue verticale Cuivre de zone fondue préparé à partir de cuivre O.F.H.C.	500 - 650° C	> 700° C
Cuivre O.F.H.C. 99,98 - 99,99 %	600 - 750° C	> 800° C

VI - ETUDE SUR MONOCRISTAUX

Nous avons répété des expériences identiques aux précédentes sur des monocristaux de cuivre de Haute Pureté et de cuivre O.F.H.C. Comme ces métaux n'ont pas gardé leur pureté d'origine au cours de la préparation des monocristaux, nous ne nous sommes pas attaché spécialement au rôle de la pureté dans cette étude. Précisons toutefois que le cuivre de Haute Pureté s'est révélé comme ayant une meilleure aptitude à la polygonisation que le cuivre O.F.H.C., bien que cette différence soit moins nette sur les monocristaux que sur les échantillons polycristallins correspondants. Cette étude nous a permis, d'autre part, d'aborder les points particuliers suivants :

1) Formation des sous-joints de polygonisation thermique sur des monocristaux faiblement écrouis.

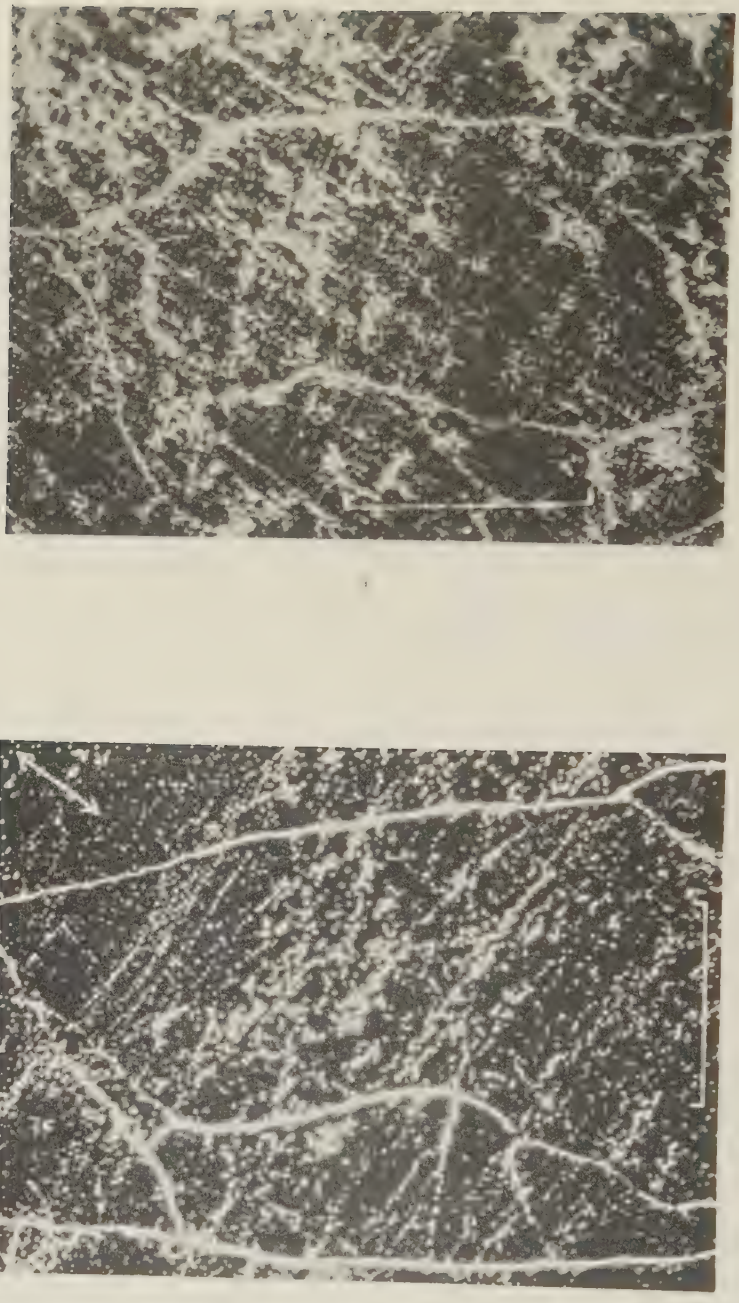
2) L'évolution, par recuit à haute température, de la sous-structure obtenue par recuit à basse température (500 - 650° C).

1) Formation des sous-joints de polygonisation thermique sur des monocristaux faiblement écrouis.

Nous avons vu que, sur les échantillons polycristallins, les attaques micrographiques permettaient de penser que les sous-joints de polygonisation provenaient d'un affinement des parois de cellules d'écrouissage. Des études au microscope électronique confirment cette observation. (80)

L'étude d'une même plage d'un monocristal faiblement déformé devrait nous permettre d'observer l'évolution vers l'état polygonisé plus aisément que sur une éprouvette polycristalline, par suite du plus petit nombre de dislocations créées pour un même taux de déformation. Nous examinerons le cas d'un monocristal de cuivre de Haute Pureté tractionné de 1 % (voir figure 55 pour l'axe de traction). La structure d'écrouissage (figure 54a) se caractérise par des dislocations devant avoir un caractère coin marqué (voir V,2, page 87), alignées suivant la trace du plan de glissement primaire. Certaines sont disposées suivant quelques alignements de "polygonisation de glissement". On note, au centre, la présence de quelques rassemblements de dislocations très denses. Les sous-joints de la sous-structure de fusion ont, par ailleurs, formé des barrières s'opposant au glissement des dislocations qui sont venues s'y empiler. Des recuits cumulatifs de 35 heures à 450, 500 et 550° C conduisent à la structure de la figure 54b. Bien que ces micrographies correspondent à des cotes différentes, par suite des polissages et des attaques effectués entre les divers recuits, nous pensons qu'elles suggèrent néanmoins un autre mode d'évolution vers l'état polygonisé. Les recuits ont en effet permis la dispersion des rassemblements de dislocations et leur édification plus ou moins avancée en sous-joints fragmentaires. Les recuits ultérieurs à 600° C et 650° C conduisent à des sous-joints mieux définis et mieux développés, vraisemblablement par interaction entre sous-joints fragmentaires déjà formés ou par intégration de dislocations éparses (figures 54 c et d).

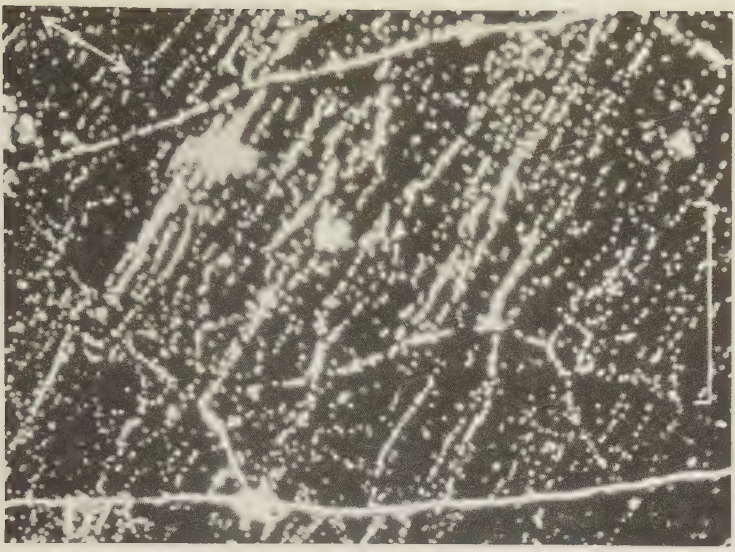
Les examens au microscope électronique par transmission (78) ont montré également que les écheveaux constituant les parois de cellules d'écrouissage peuvent se dérouler au cours de recuits de 6 heures entre 250 et 450° C et donner une répartition homogène de dislocations, qui forment ensuite des alignements par des recuits à des températures supérieures (500-550° C).



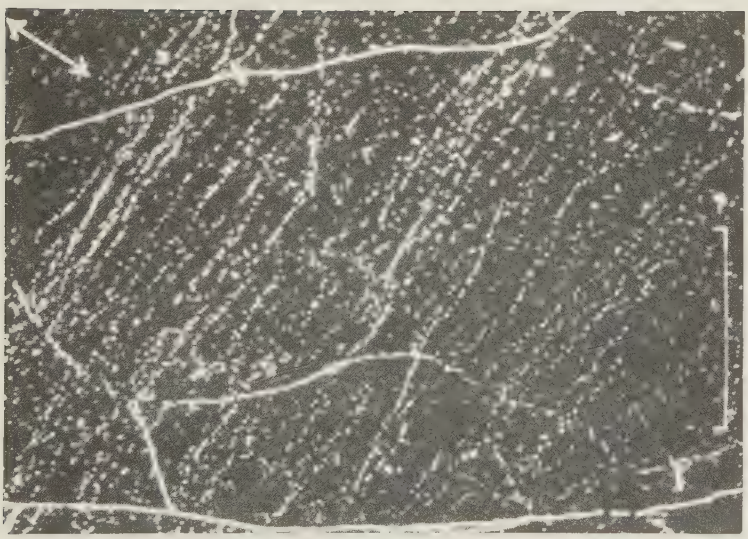
b

Figure 54 - Monocristal de cuivre de Haute Pureté, tractionné de 1 %. Evolution par recuit des zones à forte densité de dislocations. 1/10 mm sur le trait.

a - état écroui (allongement de 1 %).
b - même plage qu'en a, après des recuits cumulatifs de 35h. à 450, 500 et 550°C.



c



d

c - même plage qu'en b, après un recuit de 35h. à 600°C.
d - même plage qu'en c, après un recuit de 35h. à 650°C.

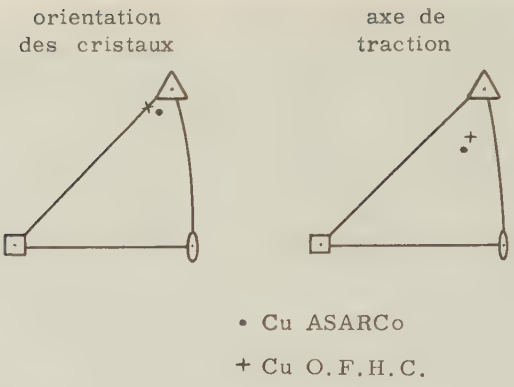


Figure 55 - Orientation et axe de traction des monocristaux.

2) Evolution, par recuit à haute température, de la structure polygonisée obtenue par recuit à basse température (500-650° C)

Nous avons déjà fait remarquer que la sous-structure obtenue à basse température sur les échantillons polycristallins se perfectionne par recuit à 800° C. Un recuit à 1 000° C provoque la migration de quelques joints, ainsi qu'un grossissement des sous-grains, qui restent néanmoins de petite taille (quelques 10^{-3} cm).

Des expériences analogues sur des monocristaux nous ont montré de même le perfectionnement et la croissance des sous-grains. Il était intéressant de constater que, par des recuits de 24 heures à 1 000° sous vide, la dimension des sous-grains reste très inférieure à celle de la sous-structure de fusion. Par conséquent, si une sous-structure de grosse taille s'observe après "décoration" sur des monocristaux d'orientation quelconque, ayant subi un traitement de polygonisation à haute température, cette structure correspond à la sous-structure de fusion et non à celle de la polygonisation. Cette observation est valable à plus forte raison, lorsque le recuit de polygonisation a été effectué à une température assez éloignée du point de fusion (voir III, 1).

Nous avons ainsi étudié des échantillons de cuivre de Haute Pureté, découpés à la scie électrolytique dans un monocristal à 5° de (111). Pour obtenir une sous-structure polygonisée de différente morphologie, nous avons tractionné ces éprouvettes à des taux de 6 %, 3 % et 1 %. La figure 55 donne la direction de l'axe de traction. D'après l'orientation du cristal, la direction de glissement du système primaire est voisine de la surface d'observation. Les dislocations de ce système auront donc de fortes chances d'atteindre la surface d'observation en présentant un caractère coin marqué. Les recuits cumulatifs de 35 heures à 450-500-550-600 et 650° C ont permis la formation d'une sous-structure polygonisée de perfection variable dans le centre de l'éprouvette (voir V, 1), ainsi que la recristallisation dans les zones plus écrouies des mordaches. Un joint de grains, formé à la solidification du métal et s'étendant uniquement dans la zone des mordaches, a subi une "migration réciproque" (59) (figures a et b de la planche I).

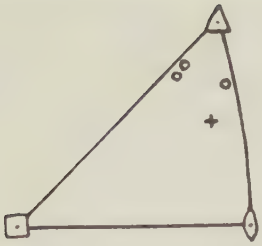


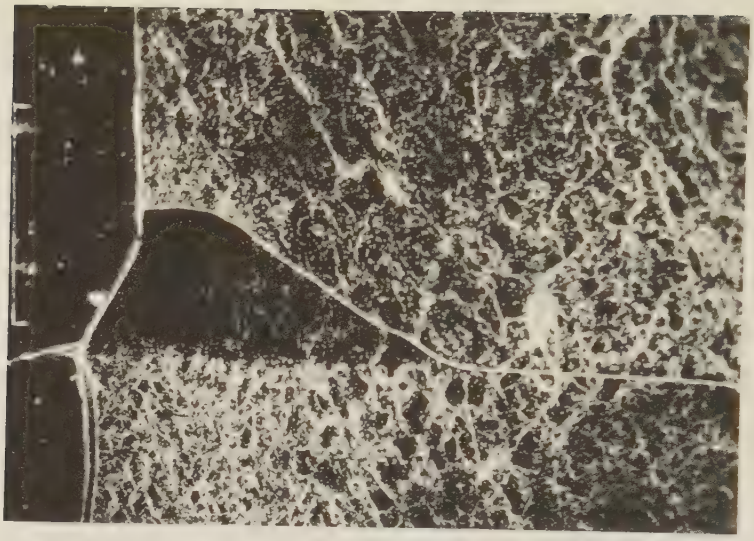
Figure 56 - Orientation des cristaux qui se sont développés à haute température sur les monocristaux de cuivre de Haute Pureté polygonisés à 650° C.

a) *monocristal tractionné de 6 %*

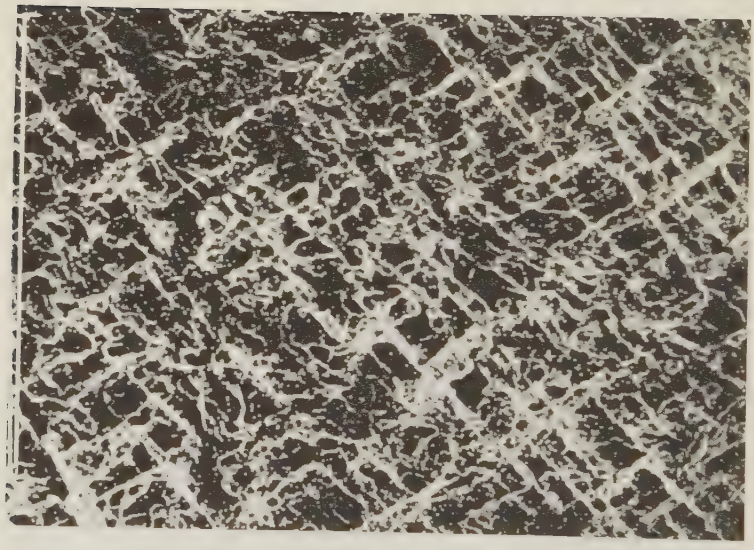
Deux systèmes de glissement (primaire et conjugué) sont actifs, l'axe de traction étant en effet voisin de la zone de symétrie (001) (111). Les directions de glissement sont proches de la surface du monocristal. La figure c de la planche I montre l'aspect de la polygonisation obtenue après le recuit à 650° C. Des dislocations et des sous-joints sont encore épars et la sous-structure est susceptible de perfectionnement. Un recuit de 24 heures à 800° C entraîne la recristallisation par migration de joint de grains, provenant d'une extrémité de l'éprouvette. La nouvelle orientation est repérée par une croix dans le triangle stéréographique de la figure 56. Le monocristal avait donc reçu un écrouissage supérieur à l'écrouissage critique de croissance. Cette expérience montre que la sous-structure obtenue après le recuit à 650° C est loin d'être parfaite et correspond à une énergie interne du cristal encore assez importante pour permettre la migration d'un joint. Même au cours du recuit à 800° C, l'évolution de la sous-structure a été trop lente et a été arrêtée par migration de joint.

Planche I.

a



b



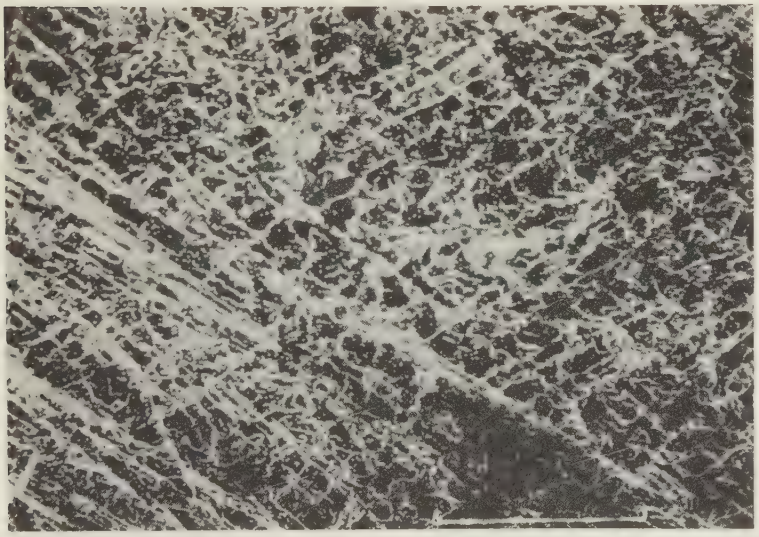
c

Planche I - Monocristal de cuivre H.P., tractionné de 6 % et recuit. 1/10 mm sur le trait.
a) zone des mordaches. Recuits cumulatifs à 450-500-550 et 600° C. Migration réciproque d'un joint de grains.
b) zone des mordaches, comme en a) mais autre plage. Grains de recristallisation et migration du joint de grains déjà présent dans cette région de l'éprouvette.
c) aspect de la polygonisation après le dernier recuit à 650° C.

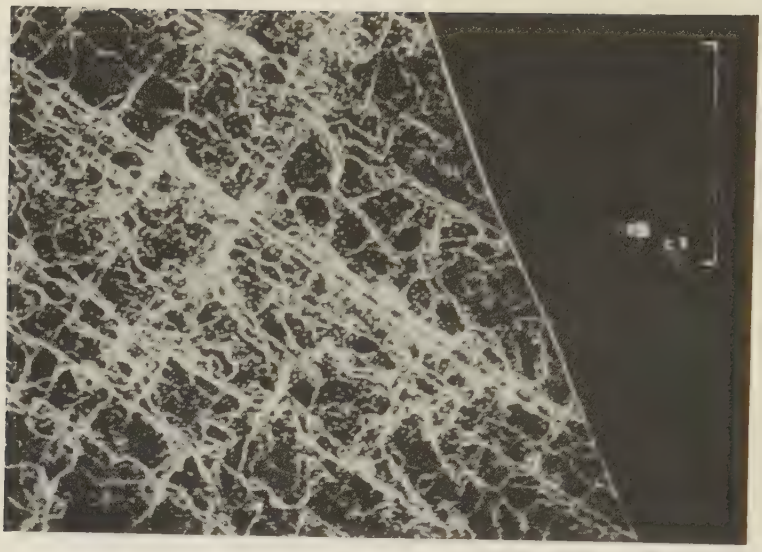
b) *monocristal tractionné de 3 %*

Le système de glissement primaire est prépondérant, mais le système conjugué est encore très actif. La figure *a* de la planche II donne un exemple de la sous-structure obtenue après le recuit à 650° C. Les mêmes remarques que précédemment s'imposent. Un recuit de 24 heures à 800° C provoque la pénétration de trois cristaux sur 5 à 10 mm aux deux extrémités du monocristal (orientations O du triangle stéréographique de la figure 56). Les nouveaux cristaux ont donc en général des orientations groupées autour de celle du monocristal. L'énergie interne du monocristal est donc plus faible que dans le cas précédent, mais suffisante encore pour provoquer la migration de joints de grains (figure b). D'autre part, il est possible que l'évolution, au cours du recuit à 800° C, de la sous-structure polygonisée ait été telle que l'énergie interne soit devenue assez faible pour ne plus fournir de force motrice suffisante aux joints de grains (compétition entre perfectionnement et recristallisation). La figure c montre en effet un aspect de la sous-structure, qui s'est nettement perfectionnée en comparaison de son état initial (figure a). Des expériences analogues sur l'aluminium ont été réalisées au Laboratoire de Vitry et exposées récemment dans la thèse de P. Lesbats (81).

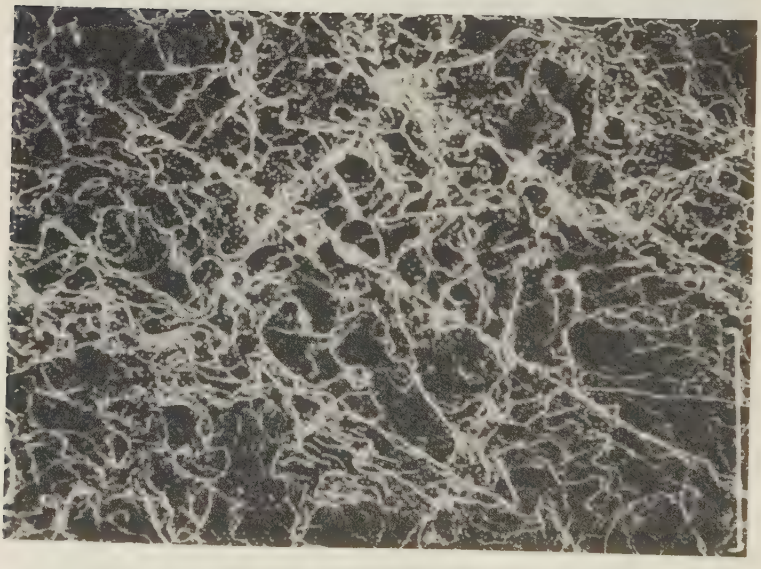
Planche II.



a



b



c

Planche II - Monocristal de cuivre H.P., tractionné de 3 % et recuit. 1/10 mm sur le trait.
a) aspect de la polygonisation après le dernier recuit à 650° C.
b) migration, par recuit à 800° C, d'un joint de grains dans l'éprouvette polygonisée.
c) aspect de la polygonisation au centre de l'éprouvette après un recuit à 800° C.

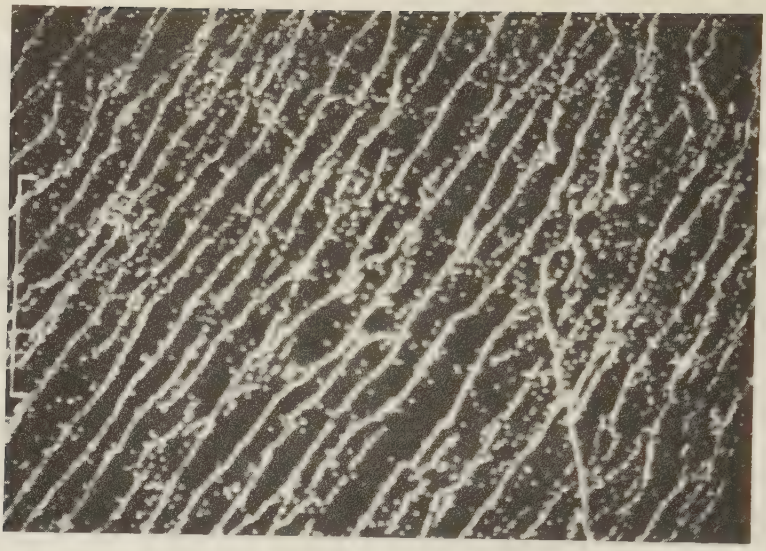
c) *monocristal tractionné de 1 %*

Un seul système de glissement est actif (glissement primaire). La formation des sous-joints au cours des recuits entre 450 et 650° C a été déjà rapportée au paragraphe V, 1. Après le recuit de 24 heures à 800° C, les cristaux formés sur les traces des mordaches ne pénètrent presque pas dans le monocristal. L'écrouissage de 1 % est donc inférieur à l'écrouissage critique de migration. La sous-structure polygonisée s'est bien perfectionnée (planche III, a et b). Après avoir scié électrolytiquement les extrémités recristallisées, nous avons porté le monocristal à 1 000° C pendant 24 heures. Ce recuit n'entraîne qu'une simplification de la sous-structure ; mais le grossissement des sous-grains reste limité. La taille observée est bien inférieure à celle de la sous-structure de fusion. La micrographie c de la planche III montre les plus gros sous-grains observables.

d) *bicristal de cuivre O.F.H.C. écroui de 1 %*

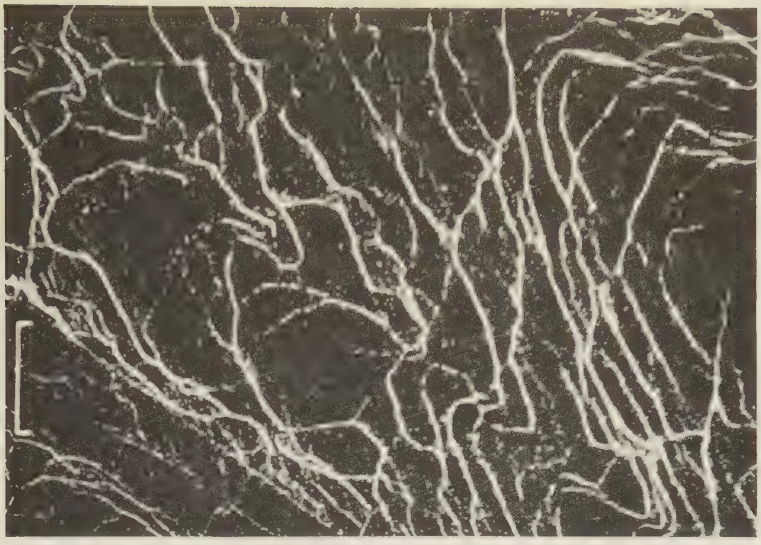
L'un des cristaux est voisin de (111) et l'axe de traction est sensiblement le même que sur les échantillons précédents (figure 55). On observe le glissement primaire au milieu du cristal voisin de (111) et deux systèmes de glissement avec quelques bandes de glissement secondaire vers le joint de grains. Le deuxième cristal est à 12° de (011). La sous-structure polygonisée est établie par des recuits à 600-650-700 et 750° C. Un recuit à 800° C la perfectionne, mais ne permet pas aux cristaux de recristallisation, formés à l'emplacement des mordaches, de pénétrer dans le bicristal. Un recuit à 970° C sous hydrogène, effectué sur l'éprouvette privée de ses extrémités, provoque le grossissement de la sous-structure et la migration du joint de 2 à 3/10 mm sur une longueur de quelques mm. Au cours de recuits ultérieurs, aucune migration n'a eu lieu. Cette expérience montre qu'un joint de grains déjà présent dans une éprouvette polygonisée ne migre pas par recuit, si l'écrouissage préalable était de l'ordre de 1 %.

Planche III.



a

b



c

Planche III - Monocristal de cuivre H.P., tractionné de 4 % et recuit. 1/10 mm sur le trait.
a) polygonisation d'aspect fibreux après le recuit à 800° C.
b) sous-grains après le recuit à 800° C.
c) évolution de la sous-structure après le recuit à 1 000° C.

CONCLUSION

La méthode de la "zone fondue" nous a permis de purifier le cuivre et d'obtenir un métal dont la teneur globale en impuretés dosées peut être estimée à 0,6-0,7 ppm. La principale impureté en est le fer à une teneur de 0,5 ppm, quantité déjà présente dans le cuivre d'origine (cuivre ASARCo, de Haute Pureté, 99,999 %). Cet élément migrant très mal par "zone fondue", une purification préliminaire s'impose maintenant pour l'éliminer. La fusion de zone pourra alors abaisser la teneur globale en impuretés à moins de 0,2 ppm. Par ailleurs, le soufre constitue une des principales impuretés du cuivre de Haute Pureté à une concentration de 0,2 ppm environ. Par "zone fondue" cette teneur est réduite à 1/100 ppm, ou à une limite supérieure de quelques 1/1 000 ppm, suivant la nature de l'atmosphère admise au cours du traitement (neutre, réductrice ou oxydante). Les autres impuretés éliminées sont principalement le zinc, l'or, l'arsenic, l'antimoine, l'argent et le phosphore, dont les teneurs sont alors inférieures ou égales à quelques 1/100 ppm pour les plus abondantes.

La purification n'a pu être efficace qu'en adoptant la technique de la zone fondue flottante, qui évite toute contamination par les nacelles. Cette technique n'est aisément applicable qu'aux métaux ayant une tension superficielle élevée et une faible densité à l'état liquide. Dans le cas du cuivre, nous avons rencontré de nombreuses difficultés. La fusion étant obtenue par chauffage à haute fréquence, nous avons tiré profit des effets électromagnatiques entre courants induits et courants inducteurs pour obtenir sur le métal liquide un effet de pincement suppléant la tension superficielle. Nous avons pu ainsi fondre un barreau de 9 mm de diamètre sur une hauteur suffisante pour être assuré de la fusion à cœur et pouvoir effectuer sans encombre dix passages de zone fondue.

Par ailleurs, la technique de la zone fondue en nacelle nous a permis de purifier dans du graphite un cuivre industriel de pureté inférieure au précédent : le cuivre O.F.H.C., de titre conventionnel 99,98-99,99 %. Sa teneur en impuretés, dosées par radioactivation aux neutrons, est de l'ordre de 27 ppm. La "zone fondue" effectuée sous atmosphère d'argon n'a laissé, au tiers du lingot, qu'environ 5 ppm d'éléments étrangers, dont le principal reste le fer (2,9 ppm). Le soufre est bien éliminé et passe de 5 à 0,4 ppm environ. De même, la teneur en argent est réduite de 9 à 0,8 ppm en tête du barreau. La résistivité électrique à basse température de ce cuivre est due principalement aux traces de fer déjà présentes à la même concentration dans le métal d'origine. La purification du cuivre O.F.H.C. par électrolyse, suivie d'une fusion sous vide, nous a montré, par contre, que le fer peut ainsi être éliminé, alors que le soufre et l'argent subsistent à des teneurs respectives de 1,5 et 7 ppm.

Nous avons contrôlé la purification du cuivre par mesure de la résistivité électrique à basse température, qui varie linéairement avec la teneur globale en impuretés dissoutes. Nous avons étudié l'évolution, par recuit, de cette propriété physique suivant la pureté des cuivres et suivant la nature des atmosphères caractérisant les types de recuit. Ainsi, sur les cuivres impurs, nous avons décelé la mise en solution solide d'impuretés et leur élimination par recuits sous hydrogène ou sous vide à haute température (par exemple : élimination du soufre contenu dans le cuivre O.F.H.C.). D'autre part, les recuits en atmosphère oxydante (800° C sous $7\text{-}8.10^{-2}$ mm Hg) diminuent la résistivité électrique du cuivre, par suite d'une interaction entre l'oxygène et les impuretés de forte affinité pour cet élément, en particulier le fer.

De faibles traces d'oxygène pouvant donc agir favorablement sur la résistivité, nous avons étudié la validité des mesures de résistivité comme critère de pureté, en effectuant des recuits oxydants et des recuits réducteurs (1 000° C sur sole de graphite sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg). Nous avons montré que les différences entre les valeurs de résistivité du cuivre de zone fondue et du cuivre d'origine ne sont pas dues à une introduction éventuelle d'oxygène en cours de traitement de purification, mais principalement à un effet de purification.

Il était cependant nécessaire de confirmer les résultats donnés par la résistivité électrique, en effectuant l'analyse par activation des cuivres que nous avions préparés. Dans ce domaine, nous avons étudié plus spécialement la mise au point du dosage du soufre. En effectuant le dosage par les neutrons thermiques, suivant la réaction nucléaire $^{34}_{16}S$ (n, γ) $^{35}_{16}S^*$, nous avons vu qu'il faut tenir compte de la réaction parasite sur le chlore $^{35}_{17}Cl$ (n, p) $^{35}_{16}S^*$. En effet, la présence de 2/100 ppm de chlore dans le cuivre peut fausser de 1 ppm le résultat du dosage de soufre. Par suite, le dosage de cette impureté par cette méthode n'est possible que pour des teneurs en chlore très faibles vis-à-vis de celles de soufre (cas du cuivre O.F.H.C. : 5 ppm S, $\leq$ 0,02 ppm Cl). Nous avons montré, en outre, la nécessité de décaper profondément les échantillons irradiés pour éliminer tout atome de soufre $^{35}S^*$ (créé à partir de ^{34}S ou de ^{35}Cl), qui se trouverait en surface, ou qui aurait pénétré dans le cuivre au cours de l'irradiation aux neutrons.

Pour les très faibles teneurs en soufre ($<$ 1 ppm), nous avons effectué le dosage par les neutrons rapides, suivant la réaction $^{32}_{16}S$ (n, p) $^{32}_{15}P^*$, en arrêtant par du cadmium la plus grande partie des neutrons thermiques. Nous avons vu que cette méthode s'applique dans le cas des cuivres ayant des faibles teneurs en phosphore et en chlore (cuivre H.P. : 0,07 ppm P, $<$ 0,02 ppm Cl) et permet d'atteindre aisément le 1/10 ppm S. Dans le cas des cuivres de zone fondue verticale, la teneur en soufre est de l'ordre de 1/100 ppm (ou inférieure) et le dosage nécessite des corrections importantes pour tenir compte du $^{32}P^*$ créé par les neutrons thermiques à partir du phosphore et du chlore présents dans les échantillons.

La mise au point du dosage du soufre était donc particulièrement délicate. Son importance était primordiale, puisque cet élément constitue une des principales impuretés du cuivre O.F.H.C. et du cuivre de Haute Pureté, bien que s'y trouvant à des teneurs très différentes. Ce dosage était indispensable pour déterminer l'efficacité des traitements de purification et pour montrer par ailleurs l'influence de cet oligoélément particulièrement actif sur la recristallisation du cuivre.

C'est, en effet, à l'échelle de 1 à 2.10^{-4} at % que se situe le seuil d'action du soufre sur la recristallisation du cuivre après un fort écrouissage. Pour des teneurs inférieures à cette valeur, les vitesses de germination et

de croissance sont peu affectées par cette impureté. Si, micrographiquement, on observe sur les cuivres les plus purs (de zone fondue verticale) des grains d'orientations apparemment diversifiées, on ne constate jamais néanmoins la disparition complète de textures. En particulier, les cristaux présentant la texture cubique s'observent encore sur des plages plus ou moins importantes. Au-dessus de 1 à 2.10^{-4} at % S, les vitesses de germination et de croissance diminuent considérablement et dépendent directement de la teneur en cette impureté. A 155° C, nous avons donc observé une transition continue dans l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en soufre, conformément à la théorie de la recristallisation de Lücke et Detert. L'élimination, par zone fondue, du soufre contenu dans le cuivre O.F.H.C. abaisse la température de recristallisation de ce métal de 150-200° C à 50-100° C. Par contre, une double électrolyse, suivie d'une fusion sous vide, laisse encore 1,5 ppm de soufre et ne permet la recristallisation qu'entre 80 et 130° C. L'argent, à des teneurs inférieures à 10 ppm, ne présente pas d'influence notable en comparaison de celle du soufre.

Enfin, l'influence de la pureté s'observe sur le phénomène de polygonisation. Notre étude a été principalement effectuée par micrographie optique à l'aide de réactifs à microfigures de corrosion, permettant de mettre en évidence les dislocations sans décoration sur des surfaces d'orientations voisines de (001) et (111). Nous avons décrit en particulier les attaques micrographiques que nous avons trouvées pour les cristaux (001). Cette technique nous a permis, avant d'effectuer tout recuit, d'étudier les structures de faible écrouissage, développées par un léger tractionnement des échantillons polycristallins ou des monocristaux : nous avons pu ainsi mettre en évidence principalement une structure cellulaire grossière des dislocations. L'évolution par traitement thermique de la structure écrouie consiste en un affinement des parois de cellules se constituant en sous-joints de polygonisation thermique continus et bien définis. Sur les cuivres de zone fondue et le cuivre de Haute Pureté (99,999 %), les sous-joints se forment au cours de recuits à 500 - 650° C, et la sous-structure se perfectionne à des températures supérieures (> 700° C). Dans le cas du cuivre O.F.H.C. (99,98 - 99,99 %), nous avons observé la formation des sous-joints à 600° C sur des monocristaux et à 650° C sur des échantillons polycristallins. Des recuits à 700 et 750° C augmentent l'étendue de la sous-structure, dont le perfectionnement ne s'obtient qu'au-dessus de 800° C environ. La polygonisation du cuivre peut donc s'établir lentement à partir d'une structure cellulaire d'écrouissage à des températures assez éloignées du point de fusion et se perfectionner à haute température. Nous avons d'ailleurs montré que, suivant l'écrouissage donné au préalable à l'échantillon et le degré de perfection de la sous-structure atteint au cours des recuits, la recristallisation par migration de joint de grains peut se produire. L'évolution, par recuit, de l'état faiblement écroui vers l'état polygonisé est plus lente sur le cuivre O.F.H.C. que sur le cuivre de Haute Pureté ou sur les cuivres de zone fondue. Le retard du cuivre O.F.H.C. est dû à sa moins grande pureté. Comme dans le fer et l'aluminium, les impuretés exercent donc une influence retardatrice sur le phénomène de polygonisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C.J. SMITHELLS - Les impuretés dans les métaux. Trad. de A. Schubert Ed. Dunot (1930) Paris.

(2) S.L. ARCHBUTT et W.E. PRYTHERCH - Effect of impurities in copper. British Non ferrous metals Research Association (1937) Londres.

(3) J.S SMART Jr, A.A. SMITH, A.J. PHILLIPS - Trans. AIME (1941) 143, 272.

(4) J.S. SMART Jr, A.A. SMITH Jr - Trans. AIME (1942) 147, 48.

(5) J.S. SMART Jr, A.A. SMITH Jr - Trans. AIME (1943) 152, 103.

(6) J.S. SMART Jr, A.A. SMITH Jr - Trans. AIME (1946) 166, 144.

(7) F. PAWLEK et H. JAHN - Metall 4 (1950) p. 263.

(8) W.G. PFANN - J. Metals 4 (1952) 747.

(9) Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris 12-14 octobre (1959). Publ. CNRS 1960.

(10) W.G. PFANN - Zone Melting (J. Wiley 1958).

(11) M. CARON - Thèse Paris (1955). Publ. Sci. Techn. Min. Air n° 328.

(12) M. CUYPERS - Thèse Paris (1964) et Annales de Chimie sept-oct. 1964.

M. CUYPERS et Ph. ALBERT - A paraître.

(13) M. CUYPERS, J. LE HERICY, J. CUYPERS, Ph. ALBERT - A paraître.

(14) D. GIBBONS et H. SIMPSON - Radioisotopes in Physical Science IAEA. Vienne, Vol. 2 (1962) p. 269.

(15) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris 251 (1960) 1385.

(16) S. HARPER, V.A. CALLCUT, D.W. TOWNSEND, R. EBORALL - J. Inst. Metals 90 (1962) 414.

(17) E.D. TOLMIE et D.A. ROBINS - J. Inst. Metals (1956-57) 85,171.

(18) E.D. TOLMIE - J. Sc. Instr. (1960) 37,175.

(19) J. W. RUTTER et B. CHALMERS - Can. J. Physics (1953) 31,15.

(20) J. VERSTRAETEN - Metallurgie II (1960) 2, 45-50 et 4, 105.

(21) J.E. KUNZLER et J.H. WERNICK - Trans. AIME (1958) 212, 856.

(22) L. MOREAU, J. TALBOT, J. BOURRAT - Rev. Met. (1953) L, 775.

(23) J. LE HERICY - Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris 12-14 octobre (1959). Publ. C.N.R.S. 1960, p. 221.

(24) P.H. KECK et M.S.E. GOLAY - Phys. Rev. (1953) 89,1297.

(25) W. HEYWANG - Z. Naturforschung (1956) 11 a, 238.

(26) Alan LAWLEY - Symposium on electron bombardment floating zone melting and allied techniques. 20 mars 1959, Boston (Massachusettes).

F. BUEHLER - (Bell Telephone Laboratories) Communication personnelle.

(27) D.M. WROUGHTON, E.C. OKRESS, P.H. BRAGE, G. COMENETZ et et J.C. KELLY. J. Electrochem. Soc. (1952) 99, 205.

(28) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris (1960) 251, 1 509.

(29) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris (1961) 253, 1 687.

(30) R.R. COLTMAN, T.H. BLEWITT et S.T. SEKULA - Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Discussion du rapport de F. Montariol p. 73. Paris 12-14 octobre 1959. Publ. C.N.R.S. 1960.

(31) E.G. HESS et F. PAWLEK - Z. Metallkde (1959) 50, H_2, 57.

(32) J.S. SMART - dans "Copper" de A. Butts p. 410 (Reinhold Publ. Corp).

(33) F. PAWLEK, K. VIESZMANN et H. WENDT - Z. Metallkde (1956) 47, H_6, 357.

(34) J. BENARD - Nouvelles propriété physiques et chimiques des métaux de très haute pureté p. 276. Paris 12-14 octobre 1959,Publ. CNRS 1960.

(35) E.M. PORBANSKY - Trans. AIME (1964) 230, 925.

(36) J. OUDAR - C.R. Acad. Sc. Paris (1959) 249, 91.

(37) J. BENARD - Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) 203.

(38) C.J. SMITHELLS et D.E.J. RANSLEY - Proc. Roy. Soc. (1935) A 150, 172.

(39) W. EICHENHAUER et A. PEBLER - Z. Metallkde (1957) 48, H_7, 373.

(40) J. OUDAR - Thèse Paris (1960) et Métaux Corrosion nov. déc. 1960.

(41) W. JOST - Diffusion p. 45 (Academic Press Inc. Publ. 1952).

(42) J.E. KUNZLER - Ultra high purity metals 171-200 (ASM Seminar 21-22 octobre 1961).

(43) O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. Paris (1959) 249, 265.

(44) P.A. JACQUET - Rev. Met. (1944-45) 52, 113.

(45) P. LACOMBE et M. MOUFLARD - Métaux Corrosion (1953) 28, 471.

(46) O. DIMITROV - Thèse Paris (1960) et Mem. Sc. Rev. Met. 1960, 57, 787.

(47) F. BOURELIER et J. LE HERICY - "Ecrouissage, restauration, recristallisation" 7ème Colloque de Métallurgie, Saclay juin 1963, p. 33.

(48) O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. Paris (1958) 247, 2355.

(49) F. BOURELIER et J. MONTUELLE - C.R. Acad. Sc. Paris (1963) 256, 2162.

(50) K.T. AUST, G. FERRAN, G. CIZERON - C.R. Acad. Sc. Paris (1963) 257, 3595.

(51) K.T. AUST, J.W. RUTTER - Trans. AIME (1962) 224, 111.

(52) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris (1963) 256, 1507.

(53) C. FROIS et O. DIMITROV - Rev. Met. (1962) 53, 643.

(54) P. LUCASSON, A. LUCASSON, Cl. BUDIN, F. DENAYROU - J. Phys. (1963), 24, 508.

(55) K. LÜCKE - "Ecrouissage, restauration, recristallisation" 7ème colloque Métallurgie (Saclay, juin 1963) p. 1-16.

(56) J. LE HERICY - A paraître.

(57) K. LÜCKE et K. DETERT - Acta Met. (1957) 5, 628.

(58) C. FROIS et O. DIMITROV - "Ecrouissage, restauration, recristallisation" 7ème Colloque Métallurgie (Saclay, Juin 1963) p. 181.

(59) A. HAMELIN et C. GOUX - "Ecrouissage, restauration, recristallisation" 7ème Colloque Métallurgie (Saclay, juin 1963) p. 167.

(60) Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. J. TALBOT p. 162 et J. MONTUELLE p. 185. Paris 12-14 octobre 1959. Publ. CNRS 1960.

(61) C.T. WEI, M.N. PARTHASARATHI, P.A. BECK - J. Appl. Phys. (1957) 28, 874.

(62) F.W. YOUNG et N. CABRERA - J. Appl. Phys. (1957) 28, 787.

(63) F.W. YOUNG - J. Appl. (1958) 29, 760.

(64) A. SEEGER - Report on the conference of defects in crystalline solids. University of Bristol, England (The Physical Society, London 1954) p. 328.

(65) A. SEEGER, R. BERNER et H. WOLFF - Z. fur Physik (1959) 155, 247.

(66) P.R. THORNTON, T.E. MITCHELL, P.B. HIRSCH - Phil. Mag. (1962) 7, 1349.

(67) J. FRIEDEL - Dislocations p. 158. Monograph on solid state physics Vol. 3 (Pergamon-Gauthier-Villars 1964).

(68) L.C. LOVELL et J.H. WERNICK - J. Appl. Physics (1959) 30, 590.

(69) J. OUDAR et J. BENARD - C.R. Acad. Sc. Paris (1960) 250, 2191.

(70) F. BOURELIER et J. MONTUELLE - C.R. Acad. Sc. Paris (1960) 250, 4355.

(71) J. LE HERICY, F. BOURELIER, J. MONTUELLE - C.R. Acad. Sc. Paris (1960) 251, 1779.

(72) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris (1962) 255, 3418.

(73) P.A. JACQUET - Acta Met. (1954) 2, 752.

(74) J.D. LIVINGSTON - Acta Met. (1962) 10, 229 et J. Appl. Phys. 1960, 31, 1071.

(75) F.W. YOUNG - J. Appl. Phys. (1961) 32, 192.

(76) J. LE HERICY - C.R. Acad. Sc. Paris (1963), 256, 3300.

(77) J. LE HERICY, F. BOURELIER, J. MONTUELLE - "Ecrouissage, restauration, recristallisation" 7ème Colloque Métallurgie (Saclay, juin 1963) p. 61.

(78) F. BOURELIER et J. MONTUELLE - C.R. Acad. Sc. Paris (1963) 256 , 3 103.

(79) J.D. LIVINGSTON - Direct observations of imperfections in crystals . Interscience Publishers (New-York 1961) p. 115.

(80) F. BOURELIER, J. MONTUELLE, G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sc. Paris (1964) 259, 779.

(81) A. LE LANN, P. LESBATS, J. MONTUELLE - C.R. Acad. Sc. Paris (1964) 258, 3 481.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"APPLICATION DU MICROSCOPE A CHAMP IONIQUE A L'ETUDE DES STRUCTURES DES METAUX ET DES ALLIAGES".

Vu et approuvé :
Paris, le 11 juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 348
1965

IMPRIMERIE LOUIS JEAN - GAP